



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR

Author: Piotr Bujak

Citation style: Bujak Piotr. (2008). Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersYTET ŚLĄSKI
WYDZIAŁ MATEMATYKI, FIZYKI I CHEMII
INSTYTUT CHEMII
ZAKŁAD CHEMII I TECHNOLOGII ŚRODOWISKA

PIOTR BUJAK

ROZPRAWA DOKTORSKA

***Charakterystyka mikrostrukturalna wybranych
kopolimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR***

Promotor:

dr hab. inż. **MAREK MATLENGIEWICZ**

Katowice 2008

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	1
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	2
2.1 Struktura makrocząsteczki	3
2.2 Mikrostruktura łańcucha	4
2.2.1 Regioregularność	4
2.2.2 Stereoizomeria	6
2.2.3 Izomeria geometryczna	10
2.3 Mikrostruktura kopolimerów	12
2.4 Techniki analityczne stosowane do analizy mikrostrukturalnej polimerów	13
2.4.1 Rentgenografia	13
2.4.2 Spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana	14
2.4.3 Spektrometria masowa	14
2.4.4 Spektroskopia NMR	16
2.4.4.1 Spektroskopia ^1H NMR	17
2.4.4.2 Spektroskopia ^{13}C NMR	22
2.5 Rozkład sekwencji konfiguracyjnych w homopolimerach	25
2.6 Rozkład sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych w kopolimerach	29
2.7 Analiza mikrostrukturalna homopolimerów i kopolimerów	31
2.8 Przykłady zastosowania spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej różnych homopolimerów i kopolimerów	35
2.8.1 Polietylen	35
2.8.2 Polipropylen	36
2.8.3 Polibutadien	39
2.8.4 Polistyren	40
2.8.5 Polimery winylowe	41
2.8.6 Kopolimer styren/butadien	42
2.8.7 Kopolimer styren/metakrylan metylu	42
2.9 Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej homopolimerów i kopolimerów akrylowych	43

2.9.1	Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej poliestrów kwasu metakrylowego	46
2.9.2	Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej poliestrów kwasu akrylowego	50
2.9.3	Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej kopolimerów estrów kwasu akrylowego i metakrylowego	52
3.	CEL PRACY	60
4.	CZĘŚĆ BADAWCZA	62
4.1	Badania mikrostrukturalne modelowego homopolimeru poli(metakrylanu metylu)	62
4.2	Badania mikrostrukturalne poli(akrylanu <i>n</i> -butylu)	74
4.3	Badania mikrostrukturalne poli(akrylanu <i>tert</i> -butylu)	83
4.4	Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu <i>n</i> -butylu na podstawie obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR	103
4.5	Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu <i>tert</i> -butylu na podstawie obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR	121
4.6	Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu <i>n</i> -butylu na podstawie sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ widm ^{13}C NMR	137
4.7	Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu <i>tert</i> -butylu na podstawie sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ widm ^{13}C NMR	145
5.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	152
5.1	Otrzymywanie homopolimerów	152
5.1.1	Polimeryzacja rodnikowa	152
5.1.2	Polimeryzacja jonowa	152
5.2	Otrzymywanie kopolimerów	153
5.3	Rejestracja widm ^1H i ^{13}C NMR otrzymywanych homopolimerów i kopolimerów	153
5.4	Rejestracja widm DEPT otrzymanych kopolimerów	154
5.5	Symulacja widm NMR	155
6.	PODSUMOWANIE WYNIKÓW	156
6.1	Analiza mikrostrukturalna homopolimerów	156
6.2	Analiza mikrostrukturalna kopolimerów	157

7. WNIOSKI	160
8. LITERATURA	162
9. ANEKS	168
10. DOROBIEK NAUKOWY	188

1. WSTĘP

W grupie najczęściej otrzymywanych polimerów, obok polietylenu, polipropylenu, polichlorku winylu czy polistyrenu, ważne miejsce zajmują polimery akrylowe, charakteryzujące się szerokim zakresem zastosowań. Opierając się na grupie około 20 monomerów, wykorzystując różnorodne katalizatory oraz technologie prowadzenia procesów polimeryzacji i kopolimeryzacji, można w płynny sposób zmieniać w bardzo szerokim zakresie właściwości otrzymywanych produktów.

Dużą grupę praktycznie ważnych kopolimerów akrylowych stanowią kopolimery estrów kwasu akrylowego i metakrylowego. Można tu wyróżnić kopolimery, w których jeden ze składników występuje w dużej przewadze, a drugi jest wprowadzany w celu modyfikacji jego właściwości. Jest tak głównie w przypadku stosowania metakrylanu metylu i modyfikacji takich właściwości poli(metakrylanu metylu) jak twardość, odporność termiczna czy ograniczenie palności z zachowaniem podstawowych zalet, tj. przezroczystości, łatwości formowania, wybarwialności, walorów estetycznych. Przykładem tego typu kopolimerów są produkty kopolimeryzacji metakrylanu metylu ze styrenem lub akrylonitrylem. Różnorodność kopolimerów akrylowych jest znaczna ze względu na łatwą syntezę odpowiednich pochodnych, zawierających rozmaite podstawniki: alifatyczne, aromatyczne, cykliczne, aż do bardzo złożonych, takich jak fragmenty leków, enzymów, katalizatorów, barwników itp. Niektóre właściwości kopolimerów, zwłaszcza wartości temperatury zeszklenia i związane z tym właściwości reologiczne, mogą być oszacowane i zaprogramowane. Ze składników powodujących niską temperaturę zeszklenia, a co za tym idzie właściwości typowe dla elastomerów, takich jak akrylany butylu lub heksylu oraz powodujących wyższą temperaturę zeszklenia, większą twardość i sztywność, takich jak metakrylan metylu lub metakrylany aromatyczne, można otrzymywać kopolimery o pośredniej temperaturze zeszklenia.

O właściwościach fizykochemicznych polimerów i kopolimerów decyduje wiele czynników do najważniejszych należy struktura i mikrostruktura oraz masa molowa makrocząsteczek. W ramach tego samego homopolimeru czy kopolimeru możemy obserwować zróżnicowanie budowy łańcucha makrocząsteczki, zwane mikrostrukturą, od której bezpośrednio zależy wiele różnorodnych właściwości fizykochemicznych. Analiza mikrostrukturalna wykorzystująca spektroskopię ^{13}C NMR umożliwia zarówno określenie budowy jak i przewidywanie właściwości fizykochemicznych, co jest bardzo ważne we wszelkich zastosowaniach.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

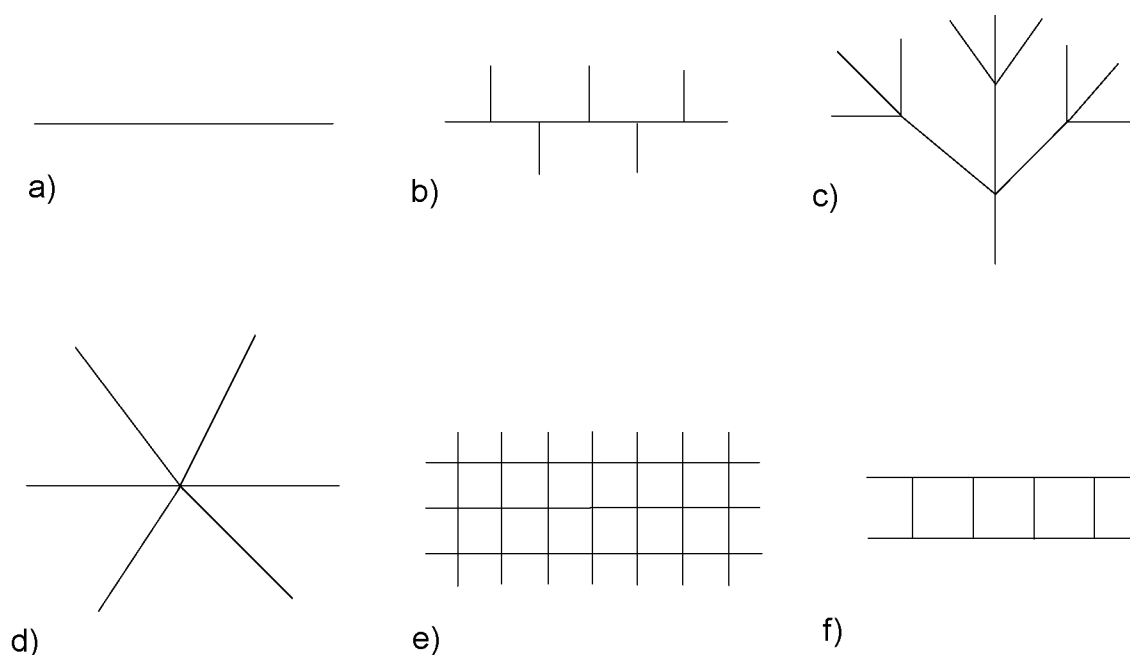
Związki wielkocząsteczkowe ze względu na pochodzenie można podzielić na dwie podstawowe grupy. Pierwsza z nich – grupa naturalnych związków wielkocząsteczkowych – obejmuje związki występujące w przyrodzie, np. celuloza, skrobia, kauczuk naturalny. Drugą grupę stanowią syntetyczne związki wielkocząsteczkowe otrzymywane w wyniku polimeryzacji, polikondensacji czy poliaddycji. Makrocząsteczką nazywamy związek chemiczny zbudowany z wielokrotnie powtarzających się jednostek zwanych merami, połączonych ze sobą wiązaniami chemicznymi i występujących w takiej liczbie, że dodanie lub odjęcie kilku tych jednostek nie wywiera znaczącego wpływu na właściwości makrocząsteczki. Powtarzanie się w łańcuchu jednakowego elementu strukturalnego jest charakterystyczną cechą makrocząsteczki regularnej. Makrocząsteczki o budowie nieregularnej nie da się opisać za pomocą jednego elementu strukturalnego. Podobnie jak dla związków niskocząsteczkowych podstawową cechą charakteryzującą polimery jest ich struktura chemiczna. Drugą cechą charakterystyczną polimerów regularnych jest to, że w dowolnej małej ilości, którą operuje się praktycznie w badaniach, obecne są nie makrocząsteczki o jednakowej masie molowej, lecz mieszanina makrocząsteczek o mniej lub bardziej zbliżonych masach molowych. W stosunku do polimerów pojęcie masy molowej traci swój sens w takim znaczeniu, w jakim jest ono stosowane do związków niskocząsteczkowych i musi zostać zastąpione pojęciem średniej masy molowej. Ponadto, aby scharakteryzować polimer należy znać nie tylko średnią masę molową, lecz i stopień polidispersji, który wskazuje jak dalece masy molowe makrocząsteczek zawartych w badanej próbce odbiegają od wartości średniej.

Dodatkowo w obrębie jednego łańcucha polimeru (regularnego) może wystąpić zróżnicowanie mikrostrukturalne polegające na różnorodnym ułożeniu jednostek monomerycznych. Ustalenie struktury jak również mikrostruktury polimeru, w odróżnieniu od związku niskocząsteczkowego, jest praktycznie niemożliwe ze względu na wielkość cząsteczki więc również i w tym przypadku posługujemy się rozkładami statystycznymi. Różnice pomiędzy związkami niskocząsteczkowymi i makrocząsteczkami objawiają się we właściwościach fizykochemicznych. Jedną z najważniejszych cech wyróżniającą polimer jest brak ostrego przejścia pomiędzy stanem stałym i ciekłym. Wprawdzie znane są polimery o budowie krystalicznej, ale i w tym przypadku, pomimo istnienia wyraźnej temperatury topnienia, mięknienie ich występuje znacznie wcześniej. W strukturze chemicznej

makrocząsteczki, czyli w przestrzennym rozmieszczeniu jej atomów są zakodowane informacje o możliwych sposobach ich oddziaływań, właściwościach i optymalnych sposobach przetwarzania. Głównym celem analizy polimerów jest ustalenie związku między budową chemiczną makrocząsteczki a właściwościami fizykochemicznymi polimeru. Rozmieszczenie jednostek monomerycznych określa się jako strukturę oraz mikrostrukturę polimeru. W zależności od rodzaju polimeru możliwe są do rozpatrzenia różne ułożenia jednostek monomerycznych.

2.1 Struktura makrocząsteczki

Makrocząsteczka może przyjmować różne struktury topologiczne (Rysunek 2.1)[1,2], które decydują o kształcie (konformacji) makrocząsteczek oraz ich właściwościach fizycznych. W układach tych można wyróżnić trzy podstawowe struktury: łańcuchową (liniową) (Rysunek 2.1a), rozgałęzioną (Rysunek 2.1b,c,d) i usieciowaną (Rysunek 1.1e,f).



Rysunek 2.1 Układy topologiczne makrocząsteczek: a) łańcuch, b) łańcuch z rozgałęzieniami, c) drzewo, d) gwiazda, e) sieć, f) drabinka

Układ liniowy, który został najdokładniej przebadany, możemy traktować jako układ podstawowy. Z właściwości makrocząsteczki liniowej można niejednokrotnie wyprowadzić informacje o właściwościach polimerów o innej topologii. Polimery liniowe otrzymuje się

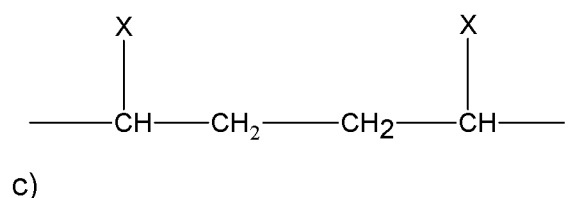
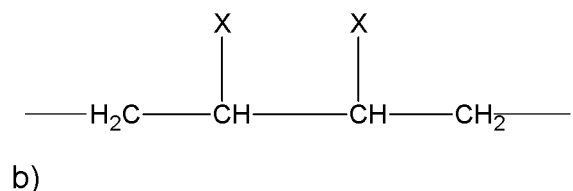
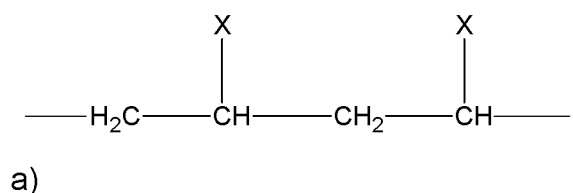
najczęściej w wyniku polimeryzacji, poliaddycji lub polikondensacji dwufunkcyjnych monomerów. Powstające rozgałęzienia wynikają często z metody polimeryzacji np. polimeryzacja etylenu pod wysokim ciśnieniem daje polietylen z rozgałęzieniami łańcucha, podczas gdy katalityczny proces niskociśnieniowy daje produkt praktycznie liniowy. Monomery o większej funkcyjności dają w wyniku polimeryzacji czy polikondensacji produkty o różnym stopniu rozgałęzienia. Struktury łańcuchowe oraz rozgałęzione posiadające reaktywne fragmenty mogą reagować dalej, prowadząc do produktów usieciowanych. Struktury usieciowane występują zarówno w grupie polimerów naturalnych jak i syntetycznych.

2.2 Mikrostruktura łańcucha

W obrębie jednego łańcucha polimeru (regularnego) możliwe jest różnorodne ułożenie tych samych jednostek monomerycznych. Różnice te opisuje mikrostruktura łańcucha, na którą składa się w zależności od rodzaju monomeru: regioregularność, stereoizomeria oraz izomeria geometryczna. Określenie stopnia regularności polimeru pozwala przewidywać właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu. Polimery regularne łatwiej krystalizują i mają zdecydowanie lepsze właściwości mechaniczne, optyczne czy elektryczne.

2.2.1 Regioregularność

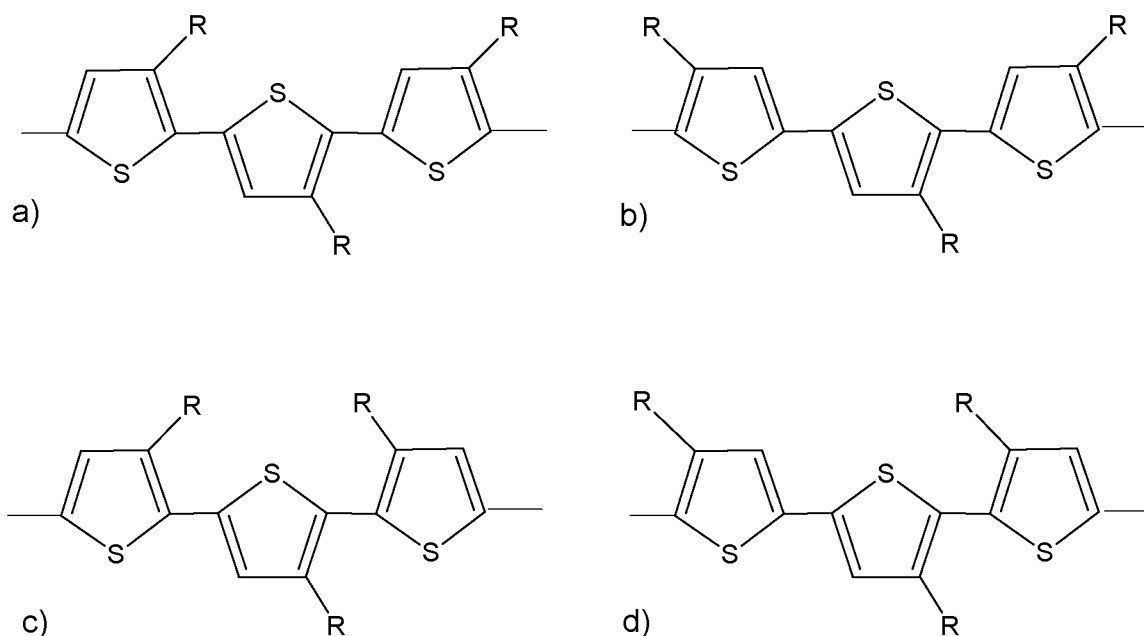
Przez regioregularność rozumie się różnice wynikające z usytuowania fragmentów asymetrycznej jednostki monomerycznej względem poprzedzającego i następującego fragmentu łańcucha. Jeżeli w asymetrycznej jednostce monomerycznej wyodrębnimy umownie jej początek (głowa) i koniec (ogon) to możliwe są trzy typy połączeń między dwoma merami: "głowa-ogon" (połączeń ogon-głowa zazwyczaj nie da się odróżnić od połączeń głowa-ogon), "głowa-głowa", "ogon-ogon" (Rysunek 2.2) [1,2].



Rysunek 2.2 Typy połączenia monomerów asymetrycznych: a) "głowa-ogon", b) "głowa-głowa", c) "ogon-ogon"

W zależności od rodzaju reagującego monomeru możemy otrzymywać polimery o różnej regioregularności. Dla monomerów akrylowych o ogólnej strukturze $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$, biorąc pod uwagę trzy czynniki – stabilizację rezonansową utworzonych form, efekt steryczny i polarność – dominuje przyłączenie "głowa-ogon", dlatego inne przyłączenia można zazwyczaj pominąć [3]. W większości polimerów struktury "głowa-ogon" to 98 – 99 % wszystkich struktur [1]. Znaczący udział struktur nieregularnych "głowa-głowa" obserwuje się w przypadku polimerów zawierających podstawniki fluorowe, w tych przypadkach wymiary i zdolność do stabilizacji rodników są stosunkowo małe, duży efekt indukcyjny atomu fluoru sprawia, że w toku addycji typu "głowa-ogon" można oczekiwać odpychających oddziaływań elektrostatycznych między atomami mającymi utworzyć wiązanie [1]. W poli(fluorku winylu) zawartość ugrupowań nieregularnych dochodzi do około 10 %, a w poli(fluorku winylidenu) do około 20 % [1]. Izomerię "głowa-ogon" możemy zaobserwować również dla innych układów. Na przykład wśród badanych obecnie bardzo intensywnie polimerów przewodzących, typu podstawionych politiofenów, takich jak poli(3-heksylotiofen) (Rysunek 2.3, R = heksyl), w zależności od warunków prowadzenia procesu polimeryzacji możliwe jest otrzymanie i zaobserwowanie przy pomocy spektroskopii ^1H

NMR albo mieszaniny czterech możliwych form albo praktycznie jednego produktu o układzie "głowa-ogon-głowa-ogon" (Rysunek 2.3a). Ten ostatni polimer o regularnej budowie "głowa-ogon-głowa-ogon" charakteryzuje się większym przewodnictwem elektrycznym od innych form [4]

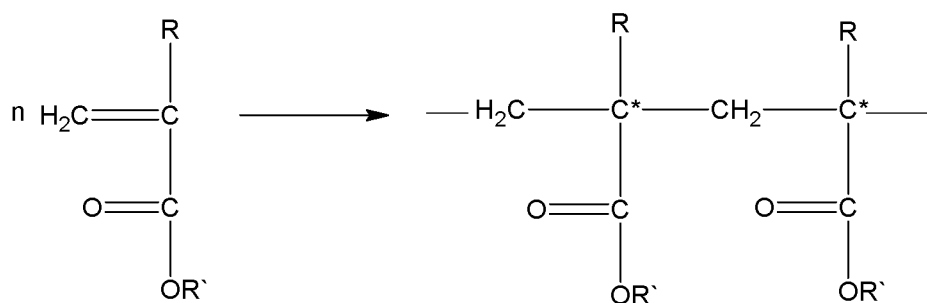


Rysunek 2.3 Struktury regioregularne poli(3-heksyltiofenu) (R = heksyl) a) głowa-ogon-głowa-ogon, b) ogon-ogon-głowa-ogon, c) głowa-ogon-głowa-głowa, d) ogon-ogon-głowa-głowa

2.2.2 Stereoizomeria

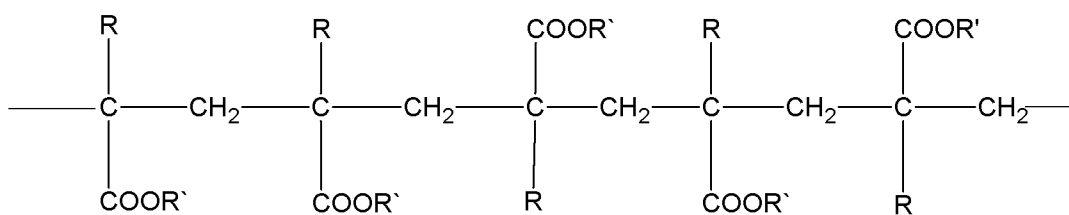
Stereoizomeria w polimerach i kopolimerach może występować wtedy, gdy w obrębie jednostki monomerycznej znajduje się co najmniej jedno centrum chiralne lub prochiralne. Monomery mogą zawierać centrum chiralności zarówno w łańcuchu bocznym jak i w łańcuchu głównym. Na przykład polimeryzacja (R,S)-3-metylopent-1-enu [5] czy (R,S)-4-metyloheks-1-enu [6] prowadzi do otrzymania łańcuchów polimerów o różnej konfiguracji chiralnych atomów węgla w łańcuchach bocznych. Natomiast występowanie centrum asymetrii w łańcuchu głównym prowadzi do pojęcia prochiralności. Dwa końce łańcucha połączone z centrum asymetrii są w praktyce nierozróżnialne gdyż nie ma fizycznej możliwości aby zamienić ich położenie przez zwykły obrót, jak ma to miejsce w przypadku małych cząsteczek. Centrum prochiralnym jest np. atom węgla w łańcuchu głównym podstawiony czterema podstawnikami, z których dwa są praktyczne takie same, ponieważ wymiana lub przekształcenie jednego z identycznych podstawników prowadzące do

podstawnika różnego od pozostałych doprowadza do chiralności [1]. Jedną z takich podstawowych grup są związki winylowe, do których należą monomery akrylowe $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}'$. Polimeryzacja akrylanów prowadzi do powstawania jednostek monomerycznych zawierających jedno centrum asymetrii. (Rysunek 2.4)

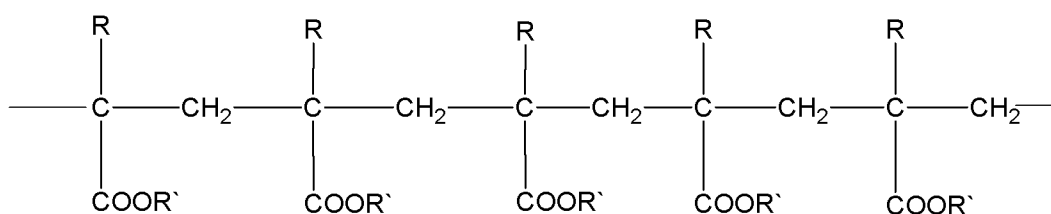


Rysunek 2.4 Schemat reakcji polimeryzacji monomerów akrylowych

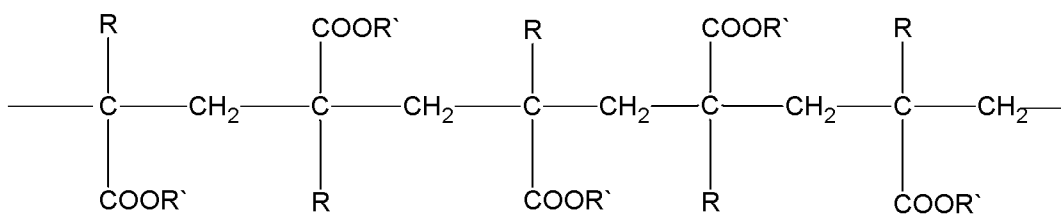
Uporządkowanie kolejności występowania powtarzalnych jednostek konfiguracyjnych w łańcuchu głównym cząsteczki polimeru zwane jest taktycznością; dlatego polimerem taktycznym nazywamy polimer regularny, którego cząsteczki można opisać tylko jednym rodzajem powtarzalnych jednostek konfiguracyjnych o jednakowej sekwencji [7]. Polimerem stereoregularnym nazywamy polimer regularny, którego cząsteczki można opisać tylko jednym rodzajem jednostki stereopowtarzalnej o jednakowej sekwencji [7]. Pojęcie stereoregularności jest węższe od pojęcia taktyczności, ponieważ do tego, aby polimer był taktyczny wystarczy, by w powtarzalnej jednostce konfiguracyjnej była określona konfiguracja względna, co najmniej jednego centrum chiralnego lub prochiralnego a nie koniecznie wszystkich, jak to jest wymagane w przypadku polimeru stereoregularnego [1]. Opis taktyczności, polega na podaniu informacji statystycznej o zawartości różnego rodzaju sekwencji konfiguracyjnych, określanych jako rozkład sekwencji. W opisie konfiguracji centrów chiralnych stosuje się notację bezwzględnej konfiguracji przestrzennej – R lub S. W wyniku homopolimeryzacji możemy otrzymać trzy typy konfiguracji łańcucha: a) łańcuch ataktyczny, jeżeli konfiguracja kolejnych asymetrycznych atomów węgla jest przypadkowa np. RRSSRSRRR, b) izotaktyczny o jednakowej konfiguracji kolejnych atomów węgla np. RRRRRRRRRR, c) syndiotaktyczny o naprzemiennej konfiguracji kolejnych atomów węgla RRSRSRSRSR. (Rysunek 2.5) [8]:



a) łańcuch ataktyczny



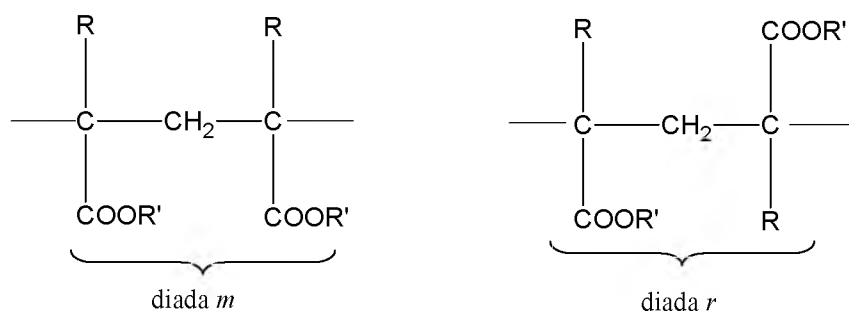
b) łańcuch izotaktyczny



c) łańcuch syndiotaktyczny

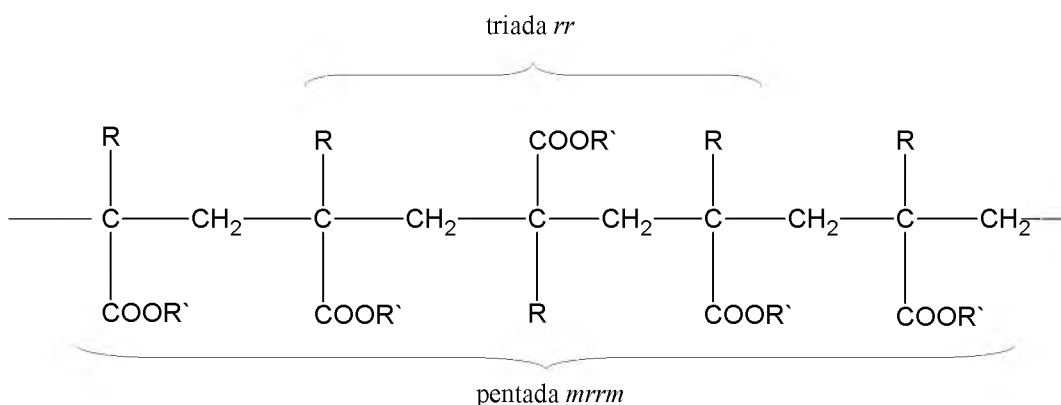
Rysunek 2.5 Typy konfiguracyjne łańcuchów homopolimerów akrylowych

W celu opisu względnych konfiguracji łańcucha zawierającego jednostkę konfiguracyjną z jednym centrum asymetrii Bovey i in. [9-11] zdefiniowali pojęcie diady, opisujące segment łańcucha polimeru obejmujący dwie kolejne jednostki monomeryczne. Jeżeli asymetryczne atomy węgla tego segmentu mają taką samą konfigurację to diada zwana jest mezo (*m*), gdy ich konfiguracja jest przeciwna to diada zwana jest racemiczną (*r*) (Rysunek 2.6).



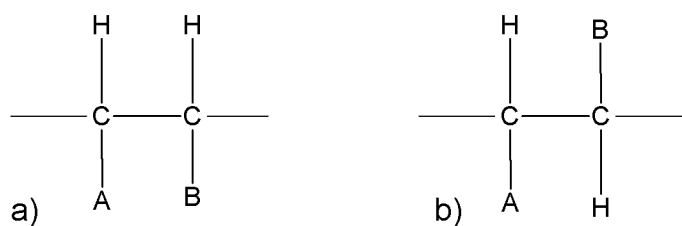
Rysunek 2.6 Konfiguracja diady mezo (*m*) i racemicznej (*r*)

Dłuższe sekwencje konfiguracyjne mogą więc być opisywane przy pomocy diad *m* i *r*. Sekwencje zawierające trzy centra stereoizomeryczne są nazywane triadami i są układami zawierającymi dwie kolejne diady; mamy, więc cztery różne triady *mm*, *mr*, *rm* i *rr*. (Rysunek 2.7)



Rysunek 2.7 Przykłady dłuższych sekwencji konfiguracyjnych

W przypadku polimerów akrylowych w jednostkach monomerycznych mamy pojedyncze centra asymetrii, ale mogą oczywiście istnieć polimery zawierające więcej takich centrów. Do opisu mikrostruktury polimeru zawierającego jednostkę konfiguracyjną z dwoma centrami asymetrii posługujemy się konfiguracją względną stosując określenia *erytro* i *treo*, przez analogie do nomenklatury cukrów (Rysunek 2.8) [9]. Przykładem takich polimerów mogą być polilaktydy [12], których mery zawierają dwa centra asymetrii.



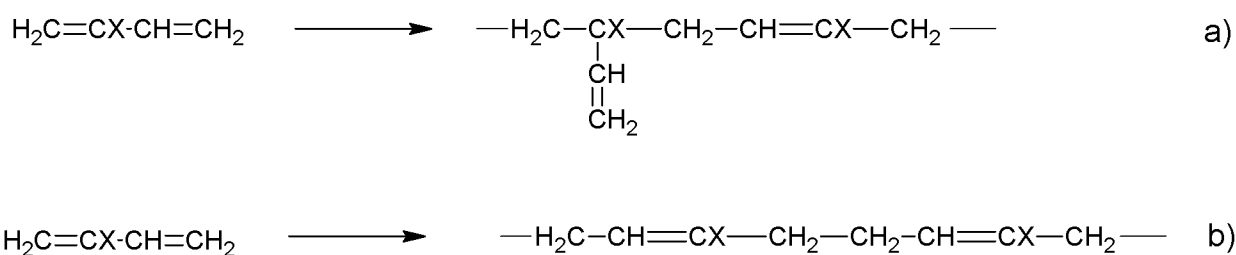
Rysunek 2.8 Konfiguracja a) erytro, b) treo

2.2.3 Izomeria geometryczna

Pojęcie stereoregularności jak również taktyczności dotyczy nie tylko struktur polimerowych zawierających asymetryczne atomy węgla, ale również izomerii geometrycznej polimerów z wiązaniami podwójnymi (lub układami pierścieniowymi).

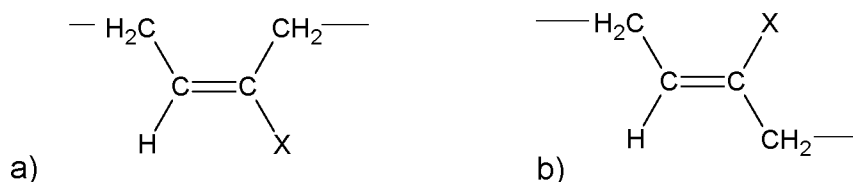
Stereoizomeria obejmuje izomerię optyczną oraz izomerię geometryczną. Izomeria geometryczna, najczęściej występuje, gdy jednostka monomeryczna zawiera wiązania podwójne (izomeria typu *cis* i *trans*) lub pierścienie aromatyczne (izomeria *orto*, *meta*, *para*).

W polimeryzacji monomerów o funkcyjności większej niż dwa np. dienów sprzężonych, obecność dwóch podwójnych wiązań powoduje, że powstają dwa różne addukty: 1,2, który prowadzi do otrzymywania produktów rozgałęzionych i 1,4 prowadzący do polimerów liniowych. (Rysunek 2.9)



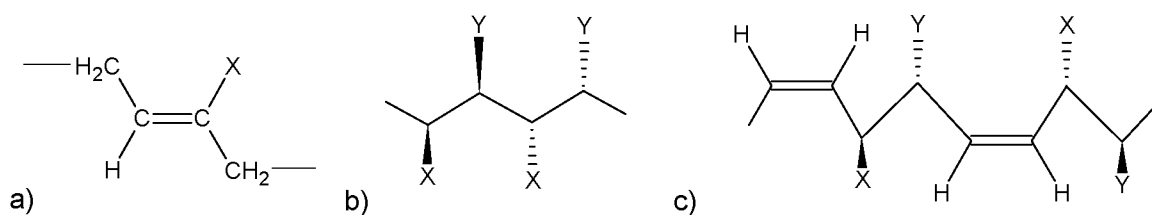
Rysunek 2.9 Addycja a) 1,2, b) 1,4

Ze względów sterycznych uprzywilejowanym produktem jest addukt 1,4. Polimeryzacja rodnikowa najczęściej stosowanych dienów: butadienu, izoprenu ($\text{X} = \text{CH}_3$) i chloroprenu ($\text{X} = \text{Cl}$) prowadzi do otrzymania produktu, w którym zawartość struktur 1,4 wynosi odpowiednio: 80 %, 90 % i 95 % [1]. Produkt 1,4 występuje w postaci dwóch izomerów geometrycznych *cis* i *trans*. (Rysunek 2.10)



Rysunek 2.10 a) addukt 1,4-*cis* b) addukt 1,4-*trans*

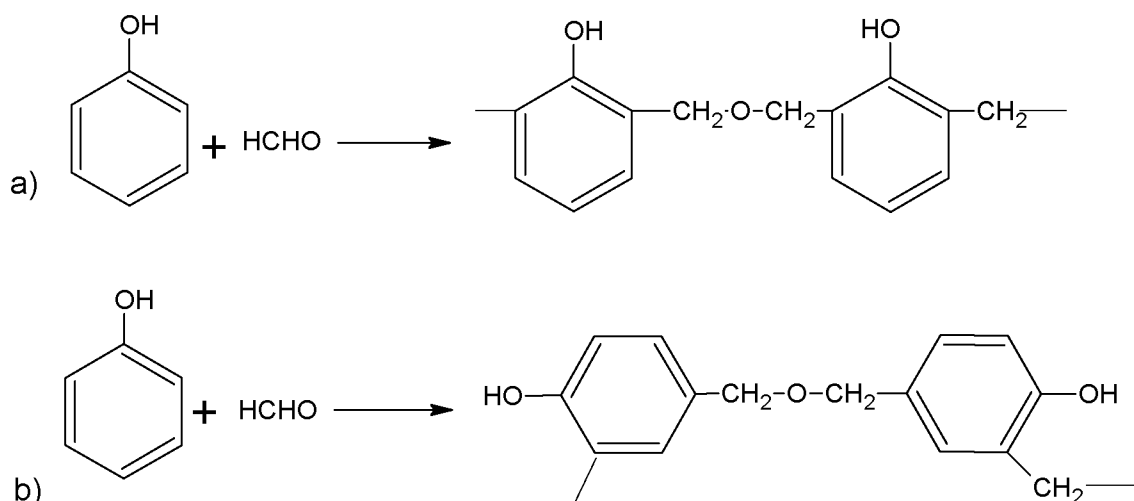
Różne typy tej taktyczności mają specyficzne nazwy. Polimerami *cis*- lub *trans*taktycznymi (Rysunek 2.11a) nazywa się polimery z jednym określonym typem izomerii geometrycznej wiązania podwójnego (lub układu pierścieniowego) w łańcuchu polimeru. Polimery *di*- lub *tritaktyczne* są to polimery, których podstawowa jednostka konfiguracyjna zawiera w łańcuchu głównym dwa lub trzy centra określonej stereoizometrii (Rysunek 2.11b,c) np. izomerii geometrycznej i izomerii optycznej [1].



Rysunek 2.11 Polimery a) *trans*taktyczne b) *di*taktyczne c) *tri*taktyczne

Związki aromatyczne zawierające różne podstawniki, posiadają aktywne pozycje *orto*, *meta* lub *para*. Polikondensacja takich aromatycznych związków może prowadzić do różnych produktów.

Na przykład polikondensacja fenolu z formaldehydem może przebiegać wobec katalizatorów kwaśnych lub zasadowych. Przebieg tego procesu uzależniony jest przede wszystkim od rodzaju katalizatora oraz od wzajemnego molowego stosunku reagentów. Fenol jest w tej reakcji związkiem trójfunkcyjnym; posiada on dwie reaktywne pozycje *orto* i jedną *para*. Oprócz pochodnej *o*-monometylowej i *p*-monometylowej powstają dwie izomeryczne pochodne dimetylowe oraz pochodna trimetylowa. Reakcja polikondensacji takich produktów przejściowych prowadzi do otrzymania wielu polimerów o różnym sposobie rozgałęzienia. Na rysunku 2.12 przedstawiono dwie z wielu możliwych struktur.



Rysunek 2.12 Połączenie a) *orto-orto-orto-orto*, b) *orto-para-para-orto*

2.3 Mikrostruktura kopolimerów

Kopolimerami nazywamy makrocząsteczki, które składają się z więcej niż jednego rodzaju meru. Kopolimer charakteryzuje rodzaj tworzących go merów, ich udział ilościowy, sposób rozmieszczenia merów i struktura topologiczna. Podobnie jak w przypadku polimerów rozróżnia się kopolimery liniowe, rozgałęzione i usieciowane. Kopolimer liniowy podobnie jak homopolimer liniowy można traktować za układ podstawowy. W kopolimerach rozgałęzionych rozróżnia się takie, w których łańcuch główny jest zbudowany z jednego rodzaju merów, a łańcuchy boczne – z innego rodzaju merów. Kopolimery usieciowane można podzielić na takie, w których wszystkie fragmenty sieci mają taki sam skład oraz takie, w których jeden monomer tworzy łańcuchy a drugi mostki pomiędzy łańcuchami.

Podstawowym problemem mikrostruktury kopolimerów liniowych to sposób rozmieszczenia merów w łańcuchu. Wyróżniamy kopolimery przemienne (...ABABABAB...), których cząsteczki składają się z powtarzających się na przemian merów, kopolimery statystyczne (...ABBBABAAB...), czyli takie, w których rozkład jednostek monomerycznych jest zgodny z prawami statystyki oraz kopolimery blokowe (...AAAAABBBBAAAAABBBB...). W tej ostatniej grupie wyróżniamy kopolimery dwublokowe, trójblokowe lub segmentowe. W reakcjach kopolimeryzacji dwa monomery (A i B) konkurują ze sobą w addycji do centrów aktywnych. W kopolimeryzacji rodnikowej rozmieszczenie merów w łańcuchu zależy od względnych współczynników reaktywności. Współczynnik reaktywności monomeru określa stosunek stałej szybkości przyłączenia się rodnika do własnego monomeru do stałej szybkości przyłączenia się tego rodnika do drugiego

monomeru. Jeżeli oba współczynniki reaktywności są mniejsze od jedności to otrzymamy kopolimer statystyczny [1]. W kopolimerach, podobnie jak w polimerach występują również inne różnice mikrostrukturalne np. konfiguracyjne, spowodowane występowaniem asymetrycznych atomów węgla. Rozróżniamy tu dwa przypadki. Jeśli izomeria konfiguracyjna występuje tylko dla jednego komonomeru, to sekwencje konfiguracyjne mogą występować tylko pomiędzy jednostkami tego komonomeru, np. (...ABrBrBAA...). W drugim przypadku (np. kopolimeryzacja akrylanów) gdy oba komonomery wprowadzają do łańcucha zróżnicowanie konfiguracyjne, to dla każdej sekwencji kompozycyjnej należy uwzględnić wszelkie możliwe sekwencje konfiguracyjne.

W przypadku polimeryzacji monomerów akrylowych analiza mikrostrukturalna sprowadza się do określenia rozkładu sekwencji konfiguracyjnych dla homopolimerów oraz rozkładu sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych dla kopolimerów.

2.4 Techniki analityczne stosowane do analizy mikrostrukturalnej polimerów

Polimeryzację tego samego monomeru można prowadzić w różnych warunkach np. stosując różne inicjatory, rozpuszczalniki, stężenia itp. W wyniku tych reakcji można otrzymać produkty o różnych właściwościach fizykochemicznych. Różnice te mogą wynikać z różnej struktury jak i mikrostruktury łańcucha polimeru. Dlatego do badań należy zastosować odpowiednie techniki analityczne pozwalające analizować budowę łańcucha polimeru.

2.4.1 Rentgenografia

Historycznie, pierwszą metodą, którą użyto do badań mikrostrukturalnych była rentgenografia. Metodę tę zastosowano do analizy między innymi takich polimerów jak otrzymanego katalitycznie syndiotaktycznego poli(chloreku winylu) [13] czy polipropylenu [14], co pozwoliło powiązać możliwość krystalizowania polimeru z jego strukturą i mikrostrukturą. Rentgenografię wykorzystuje się do analizy mikrostrukturalnej krystalicznych oligomerów. Mieszanie otrzymanych oligomerów np. metakrylanu metylu [15] rozdziela się przy pomocy wysokociśnieniowej chromatografii cieczowej (HPLC) otrzymując oligomery o różnej konfiguracji, które następnie poddaje się analizie rentgenograficznej. Podstawowym ograniczeniem tej metody jest wymaganie, aby próbka była krystaliczna, a więc metoda jest ograniczona do badań polimerów o bardzo regularnej budowie.

2.4.2 Spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Ramana

Próbki polimerów o budowie mniej regularnej można analizować stosując spektroskopię w podczerwieni, IR, lub spektroskopię Ramana. Metody te można wykorzystać zarówno do analizy próbek polimerów oraz mieszanin polimerów w stanie stałym (proszków, cienkich warstw) jak i ciekłym (roztwory). Spektroskopię w podczerwieni można wykorzystać przede wszystkim do identyfikacji polarnych fragmentów łańcucha, natomiast spektroskopię Ramana do analizy łańcucha głównego [16]. Na przykład, do badań struktury kopolimerów etylenu z propylenem można zastosować zarówno spektroskopię w podczerwieni [17,18] jak i spektroskopię Ramana [19]. Spektroskopię IR można też zastosować do badań ilościowych kopolimerów etylenu z akrylanami [20], badań kinetyki reakcji polimeryzacji etylenu [21] czy kopolimeryzacji metakrylanu metylu ze styrenem [22]. Zjawisko dichroizmu w podczerwieni wykorzystuje się do określania konformacji łańcucha i prowadzono takie badania dla polistyrenu [23] czy izotaktycznego polipropylenu [24]. Spektroskopię Ramana można zastosować do badań strukturalnych uzyskując wyniki ilościowe np. określania zawartości butadienu w kopolimerze butadien-styren [25]; techniką tą można również badać stopień usieciowania kopolimeru np. dimetakrylanu glikolu etylenowego z metakrylanem metylu [26]. Przedstawione przykłady świadczą, że spektroskopię IR oraz Ramana można stosować do badań strukturalnych (konformacyjnych) jak i mikrostrukturalnych polimerów oraz kopolimerów. Podstawową wadą tych technik jest jednak trudność w uzyskaniu wyników ilościowych. Możliwość uzyskania wyników ilościowych wymaga przeprowadzenia wielu pomiarów i przetestowania wielu parametrów rejestracji [27,28], co wydłuża czas badań, dlatego można stwierdzić, że metody te nie są metodami dostatecznie uniwersalnymi, obejmującymi szeroki zakres polimerów.

2.4.3 Spektrometria masowa

Inną techniką, często stosowaną do analizy makrocząsteczek, jest spektrometria masowa (MS), którą zazwyczaj stosuje się łącznie z innymi metodami, najczęściej chromatografią gazową (GC), lub wysokociśnieniową chromatografią cieczową (HPLC). Podstawowym zastosowaniem spektrometrii masowej w chemii polimerów jest określenie mas molowych związków wielkocząsteczkowych z możliwością rozszerzenia na badania strukturalne. W zależności od sposobu jonizacji próbki można zastosować różne techniki. Technika jonizacja określana jako spektrometria masowa jonów wtórnych (SIMS) (ang. Secondary Ion Mass Spectrometry) została zastosowana między innymi do analizy

poli(tetrafluoroetyleny) [29]. Metodę bombardowania próbki szybkimi atomami (FAB) (ang. Fast Atom Bombardment) wykorzystano do badań poli(glikolu etylenowego) [30]. Najczęściej stosowanymi technikami do badań polimerów jest technika MALDI-TOF MS (ang. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry) czyli spektrometria masowa z desorpcją laserem w obecności matrycy oraz spektrometria masowa z rozpylaniem w polu elektrycznym ESI-MS (ang. Electrospray Ionization Mass Spectrometry). Metoda MALDI-TOF MS [31] polega na użyciu lasera do naświetlania próbki polimeru umieszczonej na matrycy absorbującej światło ultrafioletowe. Metoda ta służy do szybkiego i bardzo dokładnego określenia masy molowej oraz szybkiej identyfikacji polimeru. Jeżeli rodzaj polimeru jest znany, to analiza pozwala na określenie grup początkowych i końcowych w makrocząsteczkach, a także identyfikację ewentualnych produktów ubocznych powstających w trakcie syntezy. Próbkę do analizy przygotowuje się w ten sposób, że miesza się polimer z matrycą. Jako matryce służą związki organiczne, np. 1,8,9-trihydroantracen lub 4-nitroanilina. Roztwór matrycy miesza się z roztworem polimeru w tym samym rozpuszczalniku i jeżeli jest to niezbędne z roztworem zawierającym jony metali, na przykład litu, sodu lub srebra. Mieszaninę suszy się, wprowadza do spektrometru i poddaje działaniu światła lasera. Na widmie obserwuje się piki reprezentujące addukty kationu metalu z makrocząsteczkami lub protonowane makrocząsteczki. Odległość pomiędzy pikami powtarzającymi się w równych odstępach na osi odciętych odpowiada masie molowej meru. Obecność dodatkowych serii pików o innym położeniu, ale również różniących się masą meru, świadczy o istnieniu makrocząsteczek z różnymi grupami początkowymi lub końcowymi lub o różnej liczbie tych grup, co wskazuje na utworzenie rozgałęzień. W ten sposób z położenia piku można ustalić budowę makrocząsteczek [32]. Metodę tę zastosowano między innymi do analizy strukturalnej poli(metakrylanu metylu) [33] oraz innych polimerów metakrylowych [34]. Przy pomocy tej metody analizowano rozkład sekwencji kompozycyjnych kopolimerów tlenku etylenu z tlenkiem propylenu [35]. Zastosowanie techniki ESI-MS ograniczone jest do identyfikacji makrocząsteczek o relatywnie niskich masach molowych, zwykle do 2000, a tylko w specjalnych przypadkach do 10000 [36]. Dokładność pomiaru masy, uwzględniająca występowanie izotopów pierwiastków wchodzących w skład makrocząsteczek, pozwala na precyzyjne określenie rodzaju grup początkowych i końcowych. Metoda ESI-MS jest szczególnie przydatna w badaniach mechanizmu inicjowania polimeryzacji jonowej i identyfikacji powstających pierwotnie produktów [36]. Spektrometria masowa pozwala na uzyskanie wielu informacji na temat struktury makrocząsteczki, pozwala na analizę strukturalną wielu polimerów i kopolimerów

(łańcuch blokowy, przemienny, przypadkowy) dostarczając dane ilościowe. Podstawową wadą spektrometrii masowej jest jednak fakt, że jest to metoda destrukcyjna, która nie analizuje łańcucha jako całości a jedynie jego fragmenty. Nawet tak szeroko stosowana w badaniach polimerów technika MALDI-TOF MS nie pozwala na uzyskanie dostatecznych danych dotyczących mikrostruktury łańcucha.

2.4.4 Spektroskopia NMR

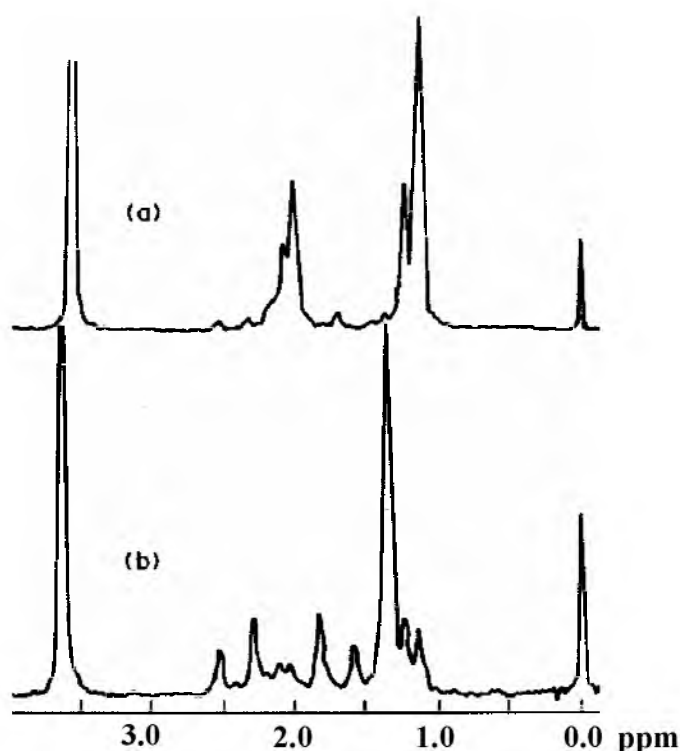
Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego NMR jest obecnie jedną z najlepszych technik analitycznych, jeśli chodzi o badania struktury chemicznej. Pierwsze zastosowania tej metody do badania polimerów sięgają lat 60-tych ubiegłego wieku, gdy Bovey i Thiers [37] zauważyli, że protonowe widma poli(metakrylanu metylu), zawierają informacje o mikrostrukturze łańcucha. Obecnie do badań polimerów wykorzystuje się różne techniki spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Większość badań prowadzi się dla próbek w stanie ciekłym ale możliwe jest też badanie próbek w stanie stałym. Spektroskopię NMR ciała stałego wykorzystuje się do analizy strukturalnej i morfologicznej polimerów i kopolimerów. Metoda ta pozwala określać wiele powiązań między właściwościami fizycznymi (mechanicznymi) polimerów a ich strukturą. Spektroskopia NMR ciała stałego nie jest jednak obecnie techniką o dostatecznej rozdzielczości, aby badać mikrostrukturę łańcucha polimeru.

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, głównie izotopów ^1H i ^{13}C , dla próbek w stanie ciekłym stosuje się do badań mikrostrukturalnych homopolimerów, a w badaniach kopolimerów przede wszystkim do określenia składu, ale również do badania taktyczności. Spektroskopię ^1H i ^{13}C NMR można również zastosować do badań kinetyki polimeryzacji, określania masy molowej, temperatury zeszklenia [38]. Dużą grupę metod stanowią dwuwymiarowe techniki NMR, które pozwalają badać defekty łańcucha polimerowego polegające np. na występowaniu połączeń "głowa-głowa". Techniki dwuwymiarowe pozwalają uzyskiwać widma polimerów i kopolimerów, na podstawie których np. dzięki zastosowaniu korelacji sygnałów protonów z sygnałami węgla, można analizować nakładające się sygnały występujące na widmach ^1H i ^{13}C NMR, co wykorzystuje się w analizie mikrostrukturalnej. Widma dwuwymiarowe *J*-rozdzielcze pozwalają określać konformacje łańcucha polimeru na podstawie wartości stałych sprzężenia. Techniki dwuwymiarowych nie można jednak zastosować w przypadkach, gdy nie można wykorzystać korelacji węgiel-wodór, na przykład dla sygnałów węgla karbonylowych; utrudnione jest

również uzyskanie danych ilościowych, dlatego techniki te stosowane są przede wszystkim do interpretacji widma (przypisania linii). W porównaniu do wcześniej opisanych technik analitycznych, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jest techniką umożliwiającą uzyskanie danych ilościowych, przy czym analizowany jest łańcuch jako całość a nie jedynie jego fragmenty. Liczne monografie [9,16,39-43] dotyczące zastosowania technik NMR do badań homopolimerów i kopolimerów, świadczą, że spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego jest najwszechstronniejszą metodą, którą można stosować do analizy struktury polimerów.

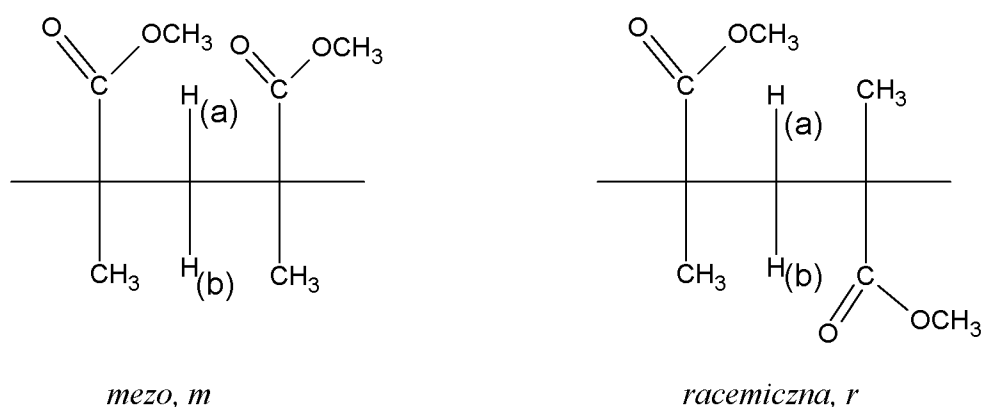
2.4.4.1 Spektroskopia ^1H NMR

Spektroskopia ^1H NMR była pierwszą techniką stosowaną do badań mikrostrukturalnych łańcucha polimerowego. W roku 1960 Bovey i Thiers [37] porównując widma ^1H NMR próbki poli(metakrylanu metylu) otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej (Rysunek 2.13a) z widmem próbki tego samego polimeru otrzymanego w wyniku polimeryzacji jonowej (Rysunek 2.13b) zaobserwowali różnice multipletowości w obszarze protonów grupy metylenowej w zakresie 1,0-3,0 ppm (Rysunek 2.13).



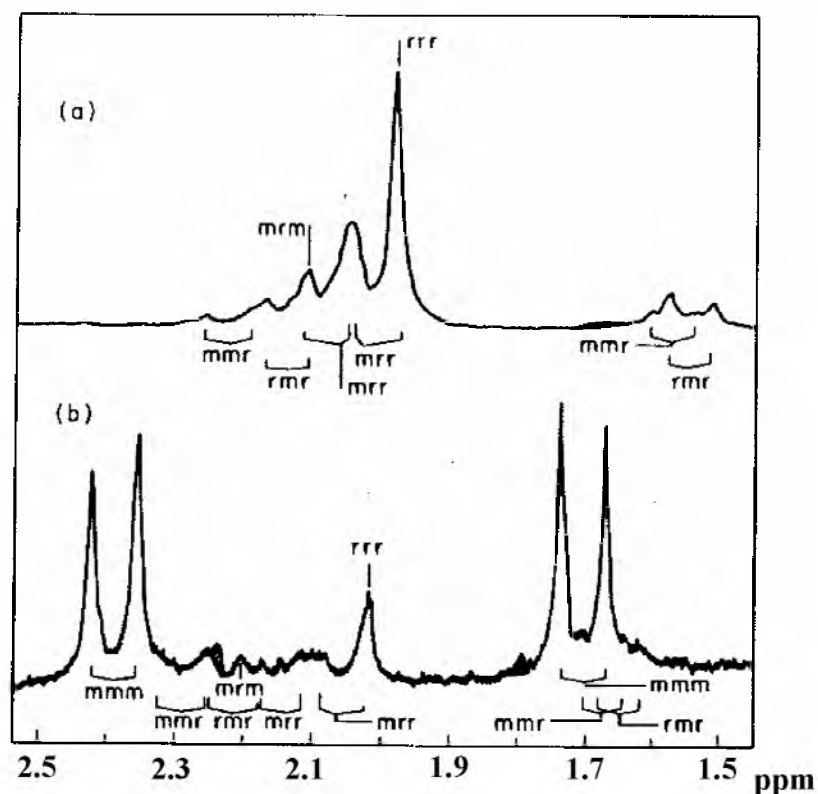
Rysunek 2.13 Widmo 60 MHz ^1H NMR poli(metakrylanu metylu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej (a), polimeryzacji jonowej (b) [37]

Na podstawie tych obserwacji autorzy [37] stwierdzili, że różnice w widmach próbek poli(metakrylanu metylu) otrzymanych różnymi metodami odzwierciedlają ich różnice mikrostrukturalne. Dla próbki otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej obszar metylenowy widma ^1H NMR (Rysunek 2.13a) reprezentuje mikrostrukturę łańcucha w przeważającej ilości przedstawionego diadą racemiczną (Rysunek 2.14). W tym przypadku oba protony grupy metylenowej są w jednakowym otoczeniu chemicznym. W przypadku próbki otrzymanej w wyniku polimeryzacji jonowej sygnały obszaru metylenowego widma ^1H NMR (Rysunek 2.13b) opisują mikrostrukturę łańcucha, w której przeważają diady mezo (Rysunek 2.14). Protony grupy metylenowej nie są tutaj protonami homotopowymi i występują w różnym otoczeniu chemicznym. Dodatkowe linie na obu widmach świadczą również o tym, że obie próbki nie są w 100 % syndiotaktyczne czy izotaktyczne. Wynika z tego również, że polimeryzacja rodnikowa metakrylanu metylu prowadzi do poli(metakrylanu metylu) w przeważającej ilości syndiotaktycznego, natomiast polimeryzacja jonowa daje poli(metakrylan metylu) w dominującej ilości izotaktycznego.



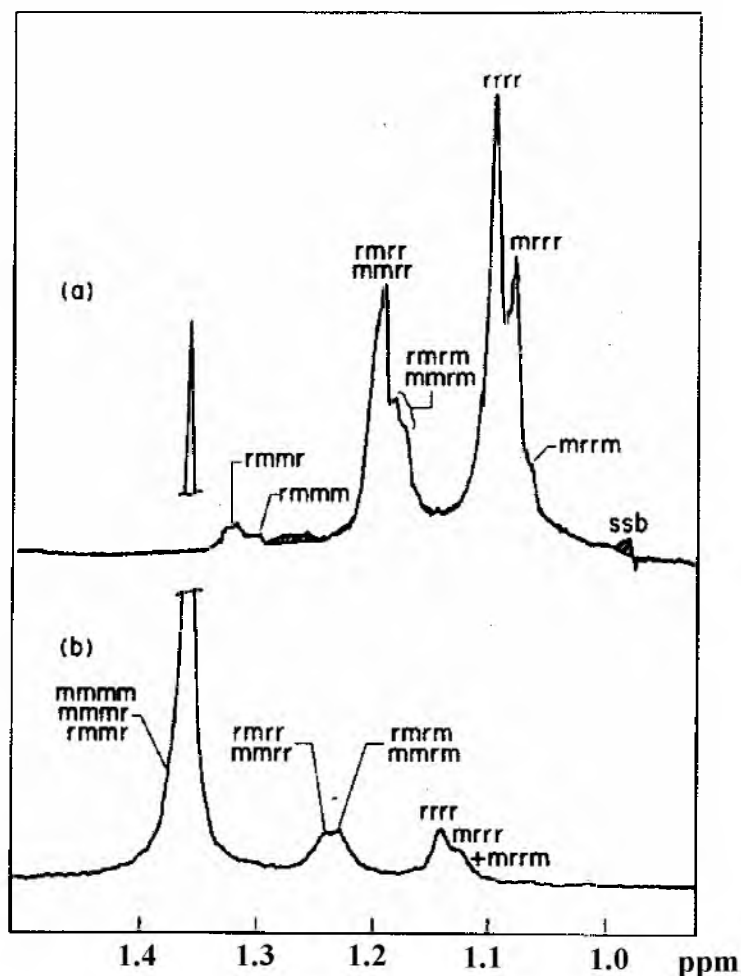
Rysunek 2.14 Różnice otoczenia chemicznego protonów dla diady *m* i *r*

Pojawienie się spektrometrów o większej częstotliwości, spowodowało możliwość uzyskania widm polimerów, na których widoczna jest większa ilość linii, a jednocześnie linie odpowiadające określonym sekwencjom są lepiej rozdzielone. W tych warunkach takie linie można łatwiej przypisać a obszary występowania dają się całkować. Przykładem może tu być analiza widm 220 MHz ^1H NMR poli(metakrylanu metylu) otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej (Rysunek 2.15a) i polimeryzacji jonowej (Rysunek 2.15b) [11]. Rozdzielenie sygnałów umożliwiło przypisanie liniom sekwencji na poziomie tetrad. (Rysunek 2.15).



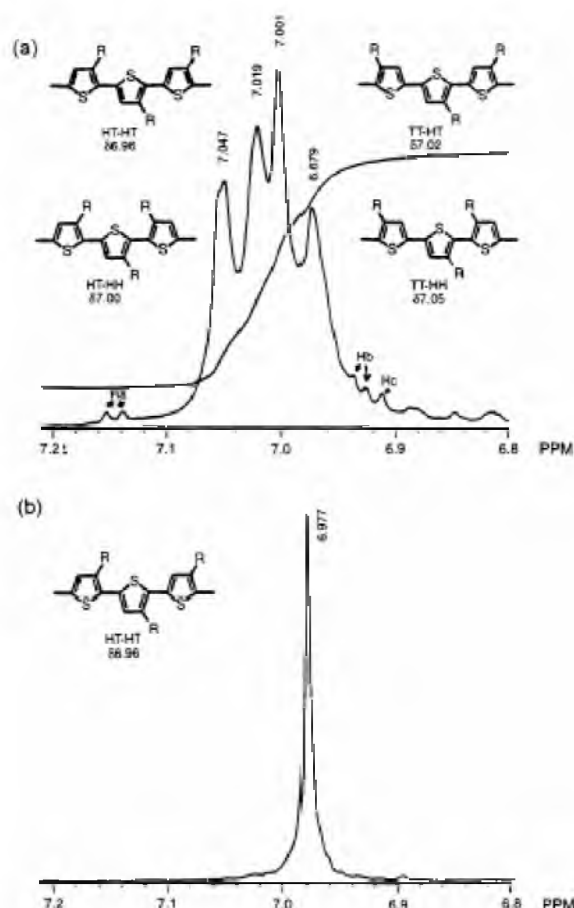
Rysunek 2.15 Obszar protonów grupy β -CH₂ widma 220 MHz ¹H NMR poli(metakrylanu metylu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej (a) i jonowej (b) [11]

Nie tylko sygnały protonów grupy metylenowej poli(metakrylanu metylu) wykazują czułość na mikrostrukturę. Na widmie 220 MHz ¹H NMR zaobserwowano rozdzielanie sygnałów protonów grupy α -metylowej a analiza tych sygnałów pozwoliła na przypisanie sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjnych (Rysunek 2.16) [11]. Wynika z tego, że zwiększenie częstotliwości pracy spektrometru umożliwia obserwacje dłuższych sekwencji dając rozszczepienia sygnałów, których nie obserwowano przy mniejszej częstotliwości.



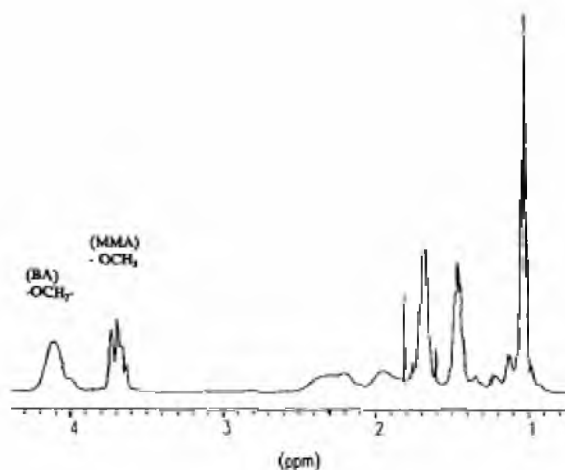
Rysunek 2.16 Obszar protonów grupy α -CH₃ widma 220 MHz ¹H NMR poli(metakrylanu metylu) otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej (a) i jonowej (b) [11]

Spektroskopię ¹H NMR stosowano i ciągle stosuje się do wielu innych badań mikrostrukturalnych. Przykładem możliwości określania regioregularności łańcucha mogą być badania poli(*n*-heksylofenu) (patrz punkt 2.2.1) za pomocą spektroskopii ¹H NMR [4]. W zakresie od 6,8 do 7,2 ppm (Rysunek 2.17) występują linie odpowiadające różnym formom tego polimeru, co pozwala na prostą i szybką analizę regioregularności próbek otrzymanych w wyniku zastosowania różnych metod polimeryzacji.



Rysunek 2.17 Widmo ^1H NMR poli(*n*-heksylo tiofenu) w którym występują wszystkie możliwe formy ułożenia merów w łańcuchu (a) i polimeru regioregularnego (b) [4]

Innym przykładem może być wykorzystanie spektroskopii ^1H NMR do badań izomerii geometrycznej w łańcuchu polimerowym. Analiza widm ^1H NMR produktów polimeryzacji butadienu, pozwala na określenie w próbce polimeru zawartości adduktu 1,4-*cis* oraz adduktu 1,4-*trans* [44]. Również w analizie kopolimerów wykorzystuje się spektroskopię ^1H NMR, przede wszystkim do analizy składu kopolimerów. Na przykład do określenia składu kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu [45] można wykorzystać sygnały protonów grupy $-\text{OCH}_3$ jednostek metakrylanu metylu i $-\text{OCH}_2-$ akrylanu *n*-butylu. Sygnały te nie nakładają się na siebie (Rysunek 2.18) co umożliwia indywidualne całkowanie odpowiednich zakresów widma i uzyskanie bardzo szybko danych potrzebnych do obliczenia składu kopolimeru.



Rysunek 2.18 Widmo ^1H NMR kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu [45]

Podsumowując, spektroskopia ^1H NMR jest techniką bardzo często wykorzystywaną we wszechstronnej analizie polimerów i kopolimerów. Powodem tego jest możliwość szybkiego uzyskania widma, co pozwala np. badać kinetykę procesu polimeryzacji [46]. Jednak zakres występowania sygnałów na widmach protonowych to tylko ok. 10 ppm, co powoduje, że sygnały nakładają się często na siebie, utrudniając lub wręcz uniemożliwiając analizę i uzyskanie danych ilościowych. Drugim czynnikiem komplikującym wykorzystanie widm protonowych są sprzężenia spinowo-spinowe, które utrudniają analizę większej ilości sygnałów, poważnie utrudniając przypisanie linii i uzyskanie informacji ilościowych ze względu na multipletowość. Nie rezygnuje się jednak z tej metody, wykorzystując ją jako dodatkowe źródło informacji w połączeniu z innymi metodami – spektroskopią ^{13}C NMR czy technikami dwuwymiarowymi.

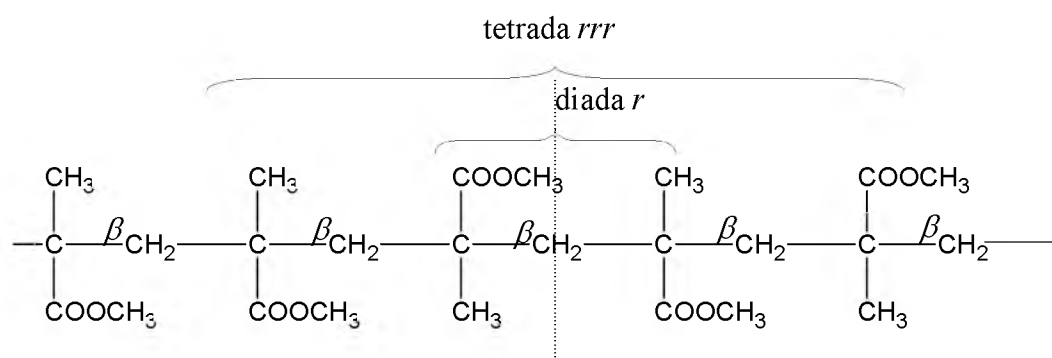
2.4.4.2 Spektroskopia ^{13}C NMR

Rozwój spektroskopii ^{13}C NMR następował wolniej w porównaniu z szybko rozwijającą się metodą spektroskopii ^1H NMR, ponieważ obserwacja jąder ^{13}C wymaga aparatury o ok. 5600-krotnie większej czułości. Izotop węgla ^{12}C , którego zawartość w populacji izotopów wynosi 98,9 % jest niemagnetyczny i nie można go obserwować metodą NMR, natomiast izotop magnetyczny ^{13}C jest obecny tylko w ilości ok. 1,1 %. Dodatkowo współczynnik magnetogyryczny γ jest dla jąder ^{13}C ok. 4-krotnie mniejszy, a czasy relaksacji są niekorzystnie dłuższe w porównaniu z protonami [47]. Jednak typowe widmo ^{13}C NMR wykazuje szeroki zakres przesunięć chemicznych; ok. 200 ppm w porównaniu z ok. 10 ppm widm ^1H NMR. Heterojądrowe sprzężenia spinowo-spinowe sygnałów ^{13}C z ^1H można z

łatwością usunąć przez całkowite odsprężanie protonowe. Z tego powodu widma z całkowitym odsprężaniem protonów dają dobrze rozdzielone sygnały umożliwiając analizę budowy cząsteczki.

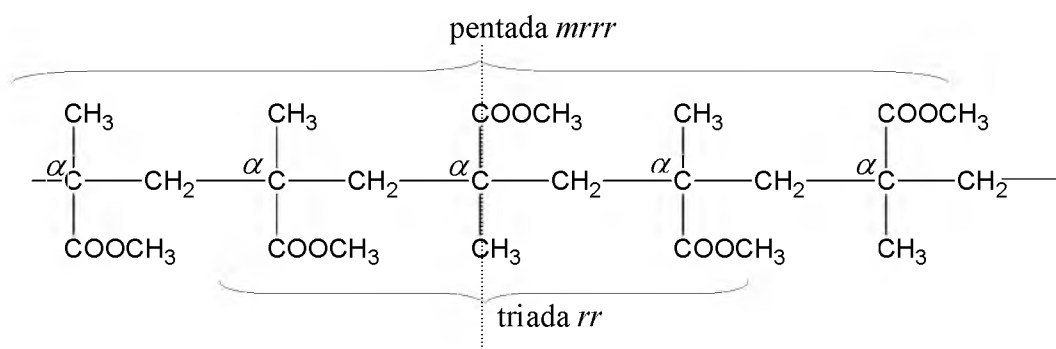
Pierwszą pracę dotyczącą widm ^{13}C NMR polimerów opublikował Schaefer [48] w roku 1969. Oznaczył on rozkład sekwencji w kopolimerze tlenku etylenu z bezwodnikiem maleinowym. Od czasu wprowadzenia spektrometrów NMR z transformacją Fouriera, pozwalających na zwiększenie czułości i skrócenie czasu rejestracji widm ^{13}C NMR, co nastąpiło w latach siedemdziesiątych, wykonano wiele badań taktyczności polimerów winylowych oraz rozkładu sekwencji w kopolimerach i polimerach dienowych [16,39-43].

Podobnie jak w przypadku spektroskopii ^1H NMR użycie spektrometru o większej częstotliwości daje możliwość zaobserwowania większej ilości linii odpowiadających coraz dłuższym sekwencjom konfiguracyjnym i kompozycyjnym. Badania mikrostrukturalne można prowadzić analizując linie odpowiadające sygnałom różnych węgli. Jeżeli rozpatrujemy łańcuch polimeru, w którym występują jednostki zawierające jedno centrum asymetrii to możemy wyróżnić w łańcuchu głównym tzw. atomy α węgla asymetrycznego, odpowiedzialne za wprowadzenie różnic konfiguracyjnych, oraz węgle β nie wnoszące do łańcucha żadnego zróżnicowania. W zależności od rozpatrywanego sygnału obserwujemy więc sekwencje parzyste: diady, tetrazy, heksady..., lub sekwencje nieparzyste: triady, pentady, heptady.... W przypadku poli(metakrylanu metylu) elementami wnoszącymi zróżnicowanie konfiguracyjne łańcucha są asymetryczne węgle czwartorzędowe w głównym łańcuchu polimeru. Sekwencje parzyste obserwujemy więc na rozszczepieniach sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ a sekwencje nieparzyste na sygnałach pozostałych węgli tj. na asymetrycznym węglu α i węglach z nim połączonych. Ponieważ rozszczepienia sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ zależą od konfiguracji dwóch sąsiednich czwartorzędowych węgli α , to obserwujemy dla nich diady. Dalsze rozszczepienie sygnału $\beta\text{-CH}_2$ związane jest z wpływem kolejnych węgli asymetrycznych, obserwujemy wtedy tetrazy i ewentualnie dłuższe sekwencje parzyste (Rysunek 2.19).



Rysunek 2.19 Przykłady parzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(metakrylanu metylu)

Rozszczepienia sygnałów węgli α i związanych z nim podstawników zależą od konfiguracji co najmniej trzech kolejnych asymetrycznych atomów węgla. W najprostszym przypadku obserwujemy więc triady. Jeśli widoczne są dalsze rozszczepienia to wynikają one z wpływu konfiguracji kolejnych asymetrycznych atomów węgla, dając odpowiednio pentady, heptady itd. (Rysunek 2.20).



Rysunek 2.20 Przykłady nieparzystych sekwencji konfiguracyjnych poli(metakrylanu metylu)

Możliwość analizy dłuższych sekwencji jest uwarunkowana obecnością dobrze rozdzielonych linii, jednak sygnały nie wszystkich węgli wykazują w jednakowych warunkach podobną czułość na zróżnicowanie mikrostrukturalne. Wzrost odległości od centrum asymetrii oraz obecność jąder takich atomów jak tlen powodują, że na sygnale takich węgli jak np. węgiel grupy metoksyłowej w poli(metakrylanie metylu) nie widać efektów mikrostrukturalnych i na widmie występuje pojedyncza linia. Wykorzystując różne techniki spektroskopii ^{13}C NMR można uzyskiwać widma pozwalające na identyfikację również w przypadkach nakładających

się linii pochodzących od różnych sygnałów. Wykorzystuje się wtedy np. sekwencje impulsów DEPT (ang. Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) [49]. Metoda DEPT opiera się na sekwencji 5 impulsów. Dobierając czasy poszczególnych impulsów można otrzymywać widma pozwalające określić rzędowość atomów węgla. Odpowiednia edycja widm pozwala uzyskać widma, na których widoczne są jedynie sygnały grup CH₃, samych grup CH₂, bądź tylko sygnały węgla grup metinowych [49].

2.5 Rozkład sekwencji konfiguracyjnych w homopolimerach

Analiza mikrostrukturalna polimeru to możliwie najdokładniejsze scharakteryzowanie szczegółów budowy łańcucha polimerowego. Najwięcej informacji na ten temat dostarcza spektroskopia NMR ale z samej natury tej techniki dostajemy dane opisujące krótkie odcinki łańcucha, sekwencje merów, które, jeśli wykazują między sobą różnice w budowie, to mogą dawać w widmie osobne sygnały. Im większa zdolność rozdzielcza stosowanej techniki tym dłuższe sekwencje jesteśmy w stanie rozróżnić. Najlepszym sposobem opisu udziału poszczególnych sekwencji są metody statystyczne. Analiza mikrostrukturalna polimerów wykorzystująca NMR polega więc na przypisaniu liniom eksperymentalnym odpowiednich sekwencji. Na podstawie danych o kinetyce reakcji i założeniach dotyczących mechanizmu polimeryzacji, można opracować schemat rozkładu prawdopodobieństwa występowania poszczególnych sekwencji. Warto zwrócić uwagę, iż opis matematyczny powstawania łańcucha, jest taki sam jak dla istniejącego już łańcucha, czyli np. wyniki uzyskane z badań kinetycznych mechanizmu reakcji można porównać z eksperymentalnymi danymi spektroskopowymi dostarczającymi informacji o zawartości poszczególnych sekwencji w utworzonym już łańcuchu. W przypadku badań polimerów akrylowych za pomocą spektroskopii NMR triady konfiguracyjne *mr* i *rm* są nierozróżnialne ze względu na to, że spektroskopia NMR widzi powstały łańcuch nie znając kierunku jego tworzenia. Dlatego wprowadza się pojęcie sekwencji obserwowalnych w NMR, najczęściej oznaczanych kreską nad symbolem sekwencji i będących sumą sekwencji zwierciadlanych, $\overline{mr} = \overline{rm} = mr + rm$, gdyż spektroskopia NMR widzi obie sekwencje *mr* i *rm* łącznie. Wielkością eksperymentalnie obserwowaną jest więc \overline{rm} (równoważna z \overline{mr}) co redukuje ilość obserwowalnych triad do trzech [9,10,11]. Proponowano również terminy triada izotaktyczna (*i*) zamiast *mm*, heterotaktyczna (*h*) zamiast *mr* i *rm*, oraz syndiotaktyczna (*s*) zamiast *rr* [37] i stosowanie tych triad jako podstawowych elementów opisu budowy łańcucha, jednak takie podejście nie przyjęło się i podstawową jednostką opisu konfiguracji łańcucha są diady a nie triady.

Istnieją dwa typy zależności statystycznych opisujących rozkład sekwencji. W pierwszym przypadku są to bardzo ogólne zależności ilościowe zdefiniowane przez Frischa i innych [10] oparte na podstawowych pojęciach statystyki. Opisują zależności stechiometryczne i uwzględniają zasadę ciągłości łańcucha (Tabela 2.1). Służą one do jakościowego i ilościowego testowania danych eksperymentalnych.

Tabela 2.1 Podstawowe zależności pomiędzy sekwencjami konfiguracyjnymi

Długość sekwencji	Zależność między sekwencjami
diady	$P(m) + P(r) = 1$
triady	$P(mm) + P(\overline{mr}) + P(rr) = 1$
diady-triady	$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{mr})$ $P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{mr})$
tetrazy	$P(mmm) + P(\overline{mmr}) + P(\overline{mrr}) + P(rrr) = 1$ $P(\overline{mmr}) + 2P(rmr) = 2P(mrm) + P(\overline{mrr})$
triady-tetrazy	$P(mm) = P(mmm) + \frac{1}{2} P(\overline{mmr})$ $P(\overline{mr}) = P(\overline{mmr}) + 2P(rmr) = P(\overline{mrr}) + 2P(mrm)$ $P(rr) = P(rrr) + \frac{1}{2} P(\overline{mrr})$
pentady	$\Sigma P(pentad) = 1$ $P(\overline{mmmr}) + 2P(rmmr) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(\overline{mrrr}) + 2P(mrrm) = P(\overline{rrmr}) + P(\overline{mmrr})$
tetrazy-pentady	$P(mmm) = P(mmmm) + \frac{1}{2} P(\overline{mmmr})$ $P(\overline{mmr}) = P(\overline{mmmr}) + 2P(rmmr) = P(\overline{mmrm}) + P(\overline{mmrr})$ $P(rmr) = \frac{1}{2} P(\overline{rrmr}) + \frac{1}{2} P(\overline{rrmr})$ $P(mrm) = \frac{1}{2} P(\overline{mrrm}) + \frac{1}{2} P(\overline{mmrm})$ $P(\overline{mrr}) = 2P(mrrm) + P(\overline{mrrr}) = P(\overline{mmrr}) + P(\overline{rrmr})$ $P(rrr) = P(rrrr) + \frac{1}{2} P(\overline{mrrr})$

W drugim przypadku relacje uzależnienione są od typu rozkładu, więc zależą od przyjętego mechanizmu polimeryzacji [39]. Jeśli prawdopodobieństwo $P(m)$ utworzenia diady mezo przy przyłączaniu kolejnego monomeru (to samo odnosi się do prawdopodobieństwa $P(r)$ dla diady racemicznej) jest niezależne od konfiguracji poprzednio przyłączonego monomeru to rozkład diad można wyrazić w funkcji tylko jednego parametru $P(m)$, (gdyż $P(r) = 1 - P(m)$) i

powstawanie łańcucha da się opisać tak zwaną statystyką Bernoulliego. Prawdopodobieństwo utworzenia triady mm wynosi $P(m)^2$, natomiast $P(\overline{mr}) = 2P(m)P(r)$ (rm i mr są w NMR nierozróżnialne). Prawdopodobieństwa powstawania dłuższych sekwencji (aż po pentady) według statystyki Bernoulliego są podane w Tabeli 2.2

Tabela 2.2 Porównanie rozkładu sekwencji konfiguracyjnych według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencje		Rozkład Bernoulliego	Rozkład Markowa 1-go rzędu
diady	m	$P(m)$	$P(m)$
	r	$P(r) = 1 - P(m)$	$P(r) = 1 - P(m)$
triady	mm	$P(m)^2$	$P(m)P(m/m)$
	\overline{rm}	$2P(m)[1 - P(m)]$	$2P(r)P(r/m)$
	rr	$[1 - P(m)]^2$	$P(r)P(r/r)$
tetrazy	mmm	$P(m)^3$	$P(m)P(m/m)^2$
	\overline{mmr}	$2P(m)^2[1 - P(m)]$	$2P(m)P(m/m)P(m/r)$
	rmr	$P(m)[1 - P(m)]^2$	$P(r)P(r/m)P(m/r)$
	mrm	$P(m)^2[1 - P(m)]$	$P(m)P(m/r)P(r/m)$
	\overline{rrm}	$2P(m)[1 - P(m)]^2$	$2P(r)P(r/r)P(r/m)$
	rrr	$[1 - P(m)]^3$	$P(r)P(r/r)^2$
pentady	$mmmm$	$P(m)^4$	$P(m)P(m/m)^3$
	\overline{mmmr}	$2P(m)^3[1 - P(m)]$	$2P(m)P(m/m)^2P(m/r)$
	$rmmr$	$P(m)^2[1 - P(m)]^2$	$P(r)P(r/m)P(m/m)P(m/r)$
	\overline{mmrm}	$2P(m)^3[1 - P(m)]$	$2P(m)P(m/m)P(m/r)P(r/m)$
	\overline{mmrr}	$2P(m)^2[1 - P(m)]^2$	$2P(m)P(m/m)P(m/r)P(r/r)$
	\overline{rmrm}	$2P(m)^2[1 - P(m)]^2$	$2P(r)P(r/m)^2P(m/r)$
	\overline{rmrr}	$2P(m)[1 - P(m)]^3$	$2P(r)P(r/m)P(m/r)P(r/r)$
	$mrrm$	$P(m)^2[1 - P(m)]^2$	$P(m)P(m/r)P(r/r)P(r/m)$
	\overline{rrrm}	$2P(m)[1 - P(m)]^3$	$2P(r)P(r/r)^2P(r/m)$
	$rrrr$	$[1 - P(m)]^4$	$P(r)P(r/r)^3$

Jeśli prawdopodobieństwo powstania kolejnej diady zależy od rodzaju poprzedniej diady, czyli przyłączenie kolejnego monomeru w określonej konfiguracji jest uzależnione od konfiguracji końca łańcucha, którą można określić dla dwóch ostatnich merów, czyli diady, to

rozkład podlega tak zwanej statystyce Markowa pierwszego rzędu. Wprowadza się tu prawdopodobieństwa warunkowe, zdefiniowane następująco:

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} \qquad P(m/r) = \frac{P(mr)}{P(m)}$$

$P(r/m)$ reprezentuje prawdopodobieństwo występowania ugrupowania m zaraz po układzie r , natomiast $P(m/r)$ reprezentuje występowania ugrupowania r zaraz po układzie m [gdzie $P(rm) = P(mr)$ oraz $P(rm) + P(mr) = P(\overline{mr})$]. Wykorzystując prawdopodobieństwa warunkowe można obliczyć rozkład sekwencji dłuższych (Tabela 2.2). Do pełnego opisu rozkładu sekwencji wystarczą w tym przypadku dwa parametry niezależne, gdyż obowiązuje warunek normalizacyjny:

$$P(m/m) + P(m/r) = 1$$

$$P(r/r) + P(r/m) = 1$$

W przypadku gdy prawdopodobieństwo przyłączenia kolejnego monomeru w określonej konfiguracji zależy od dwóch ostatnich konfiguracji czyli ułożenia trzech ostatnich jednostek monomerycznych w łańcuchu (czyli ostatniej triady), rozkład jest opisywany statystyką Markowa drugiego rzędu. Prawdopodobieństwa występowania wszystkich sekwencji konfiguracyjnych można opisać za pomocą czterech niezależnych prawdopodobieństw warunkowych, np.: $P(rr/r)$, $P(rm/r)$, $P(mr/r)$ i $P(mm/r)$; pozostałe prawdopodobieństwa warunkowe tego samego rzędu można obliczyć z warunków normalizacji. Aby opisać układ za pomocą tej statystyki trzeba, więc dysponować czterema niezależnymi parametrami.

Podsumowując, użycie statystyki Bernoulliego (uważanej też za rozkład Markowa ale zerowego rzędu) wymaga jednego parametru, statystyka Markowa pierwszego rzędu dwóch parametrów niezależnych, natomiast statystyka Markowa drugiego rzędu czterech parametrów niezależnych itd. Do obliczeń parametry te możemy uzyskać z widm eksperymentalnych na podstawie intensywności odpowiednich sygnałów. Biorąc pod uwagę możliwości eksperymentalne, warto zwrócić uwagę, że jeśli dysponujemy wyłącznie danymi o zawartości poszczególnych diad to nie jesteśmy w stanie rozróżnić zastosowanych modeli. Jeśli dysponujemy danymi eksperymentalnymi o rozkładzie triad to możemy zweryfikować lub odrzucić model Bernoulliego. Na poziomie tetrad można potwierdzić lub odrzucić stosowność statystyki Markowa pierwszego rzędu, itd. Tak więc rozdzielczość uzyskiwanych widm jest kluczowym czynnikiem precyzji analizy mikrostrukturalnej.

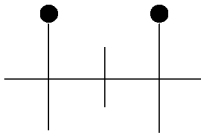
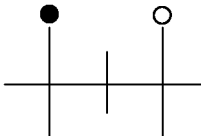
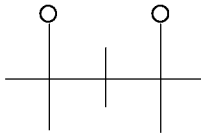
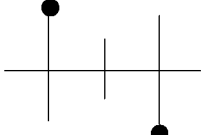
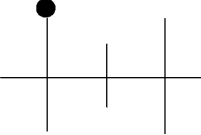
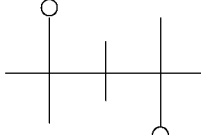
W przypadku gdy model Markowa jest niewystarczający, gdyż dodatkowe czynniki (rozpuszczalnik, struktura, polarność centrum aktywnego, itp.) mogą decydować o prawdopodobieństwie powstania kolejnej konfiguracji, można wprowadzić bardziej

skomplikowany model uwzględniający większą liczbę parametrów. Takie rozwiązanie zastosował Coleman i Fox do badań polimerów winylowych [50,51]. Tego typu obliczenia wymagają wprowadzenia dodatkowych założeń i są dość skomplikowane. W przypadku polimerów akrylowych są one rzadko stosowane, gdyż statystyka Markowa daje zazwyczaj dość dobre rezultaty.

2.6 Rozkład sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych w kopolimerach

Strukturę konfiguracyjną łańcucha homopolimerów winylowych, jak to przedstawiono wcześniej (punkt 2.2.2) można opisać za pomocą dwóch elementarnych struktur: diady mezo (m) i diady racemicznej (r). W podobny sposób można opisać budowę łańcucha kopolimerowego jako zbiór sekwencji dwóch jednostek monomerycznych (np. A i B). Fragment łańcucha można zapisać jako np. ...ABBBABBAABA.... Sekwencje komonomerów mogą być rozłożone w łańcuchu w sposób przypadkowy, przemienne (...ABABABAB...) lub blokowo (...AAAAAABBBBBAAAAABBBB...). W przypadku gdy każdy z komonomerów wnosi zróżnicowanie konfiguracyjne, (które możemy obserwować na widmach NMR) to poprzez proste rozszerzenie notacji można zapisać efekty konfiguracyjne dodając indeksy r i m np.: ... $A_m B_r B_r B_m A_r B_m$ Występuje tu kilka przypadków szczególnych. Jeśli oba komonomery A i B nie dają efektów konfiguracyjnych lub efekty te są zbyt słabe i nie da się ich zaobserwować, to zróżnicowanie budowy łańcucha sprowadza się do rozkładu komonomerów A i B i rozpatrujemy wtedy tylko sekwencje kompozycyjne. Można tu bezpośrednio zastosować formalizm do opisu rozkładu sekwencji konfiguracyjnych homopolimerów poprzez proste zastąpienie m i r przez A i B. Jeśli izomeria konfiguracyjna występuje lub można ją obserwować tylko dla jednego komonomeru (np. dla B), to sekwencje konfiguracyjne mogą występować tylko pomiędzy jednostkami tego komonomeru, np. ... $A B_r B_r B A A$... wtedy rozpatrujemy sekwencje kompozycyjne dla obu komonomerów natomiast sekwencje konfiguracyjne tylko dla jednego komonomeru. W przypadku ogólnym, gdy oba komonomery wprowadzają do łańcucha zróżnicowanie konfiguracyjne, to dla każdej sekwencji kompozycyjnej należy uwzględnić wszelkie możliwe sekwencje konfiguracyjne (Tabela 2.3). Liczba obserwowalnych n-iad rośnie więc znacznie w przypadku kopolimerów. Na przykład, na poziomie tetrad, dla homopolimerów obserwujemy tylko 6 różnych sekwencji konfiguracyjnych, natomiast dla kopolimerów można obserwować 72 tetrazy kompozycyjno-konfiguracyjne.

Tabela 2.3 Obserwowalne diady kompozycyjno-konfiguracyjne dla kopolimerów

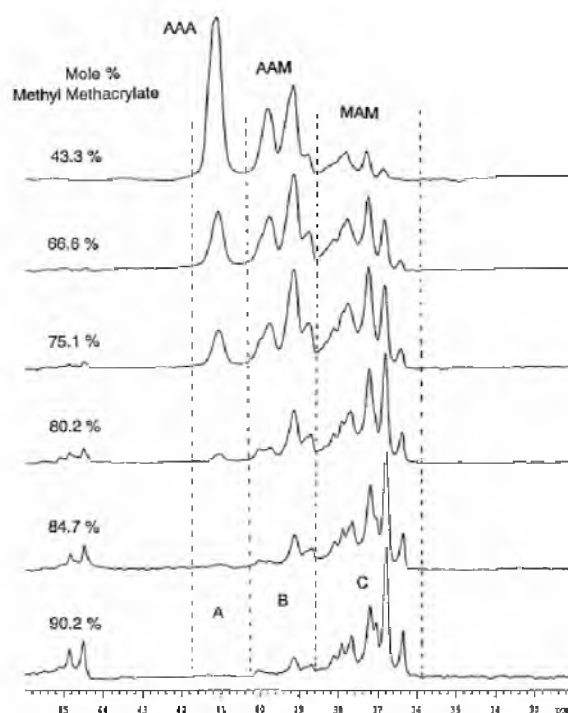
Diady	AA	\overline{AB}	BB
m			
r			

Podobnie jak w przypadku homopolimerów, jeśli przyłączenie żadnego z komonomerów nie zależy od rodzaju monomeru na końcu rosnącego łańcucha, to zależności, zdefiniowane do opisu mikrostruktury homopolimerów za pomocą statystyki Bernoulliego, można zastosować w prosty sposób zastępując m i r przez A i B. Na tej samej zasadzie, jeśli konfiguracja każdego komonomeru przyłączonego do rosnącego łańcucha jest niezależna od konfiguracji centrum aktywnego to statystyka Bernoulliego prawidłowo opisuje ten system. Ponieważ prawdopodobieństwo powstawania określonej konfiguracji przyłączenia każdego komonomeru jest inne, wprowadza się parametry izotaktyczności [52] (σ_{AA} i σ_{BB} , które są prawdopodobieństwami tworzenia się diad mezo pomiędzy dwoma takimi samymi komonomerami, odpowiednio AA i BB) i koizotaktyczności (σ_{AB} , σ_{BA} , które w tym przypadku są prawdopodobieństwami tworzenia się diad mezo pomiędzy różnymi komonomerami, AB i BA). Jeśli rodzaj przyłączonego monomeru zależy od rodzaju i konfiguracji monomeru na końcu rosnącego łańcucha to mikrostrukturę można opisać dwoma parametrami $P(A/B)$ i $P(B/A)$, uwzględniającymi rozkład sekwencji kompozycyjnych i czterema parametrami opisującymi stereochemię tego przyłączenia: $\sigma_{A/A}$, $\sigma_{A/B}$, $\sigma_{B/A}$ i $\sigma_{B/B}$. Oczywiście jest, że jeśli na przykład, rodzaj przyłączanego monomeru zależy od rodzaju monomeru na końcu rosnącego łańcucha, ale konfiguracja nowo utworzonej diady nie zależy od konfiguracji końca łańcucha, to można połączyć obie statystyki, stosując rozkład Markowa pierwszego rzędu dla sekwencji kompozycyjnych i rozkład Bernoulliego dla sekwencji konfiguracyjnych, gdyż zależności globalne są iloczynem prawdopodobieństwa przyłączenia danego monomeru i prawdopodobieństwa powstania określonej konfiguracji dwóch ostatnich monomerów. Ewentualne zastosowanie statystyki Markowa wyższego rzędu bardzo szybko

zwiększa stopień komplikacji obliczeń ze względu na szybki wzrost ilości niezbędnych parametrów niezależnych.

2.7 Analiza mikrostrukturalna homopolimerów i kopolimerów

Badania mikrostruktury homopolimerów i kopolimerów wykorzystujące spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego węgla ^{13}C polegają na przypisaniu sygnałów danego atomu węgla odpowiednim sekwencjom. W przypadku homopolimerów historycznie pierwszą (zastosowaną też do analizy widm ^1H NMR poli(metakrylanu metylu) [11]) i do dzisiaj szeroko stosowaną metodą do określenia położenia linii konkretnej sekwencji jest rejestracja widm ^{13}C NMR szeregu próbek tego samego homopolimeru otrzymanego różnymi metodami. Zastosowanie na przykład polimeryzacji rodnikowej i jonowej pozwala otrzymać próbki homopolimerów o różnej konfiguracji łańcucha. Porównując odpowiednie obszary widm ^{13}C NMR obserwuje się różnice intensywności linii eksperymentalnych a porównując te różnice z zastosowanym rozkładem statystycznym (patrz punkt 2.5) można dokonać przypisania linii. Często weryfikuje się zastosowaną statystykę analizując rozszczepienia sygnałów kilku różnych atomów węgla przypisując osobno sekwencje parzyste i nieparzyste. W przypadku analizy kopolimerów stosuje się podobną metodę otrzymując próbki kopolimerów o różnym składzie. Zestawienie odpowiednich obszarów widm ^{13}C NMR i porównanie różnic intensywności sygnałów z zastosowaną statystką (patrz punkt 2.6) pozwala na przypisanie linii. W ten sposób Harwood i Kim [53] poddali dokładnej analizie mikrostrukturalnej kilka próbek kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu metylu o różnym składzie. W celu weryfikacji zastosowanej statystyki autorzy dokonali przypisania linii eksperymentalnych sekwencjom kompozycyjnym kilku sygnałów. Rysunek 2.21 przedstawia zestawienie obszaru występowania sygnałów węgla metinowego widm 150 MHz ^{13}C NMR tego kopolimeru na podstawie którego dokonano przypisania sekwencji na poziomie triad kompozycyjnych [53].



Rysunek 2.21 Zestawienie obszarów występowania węgla metinowych widm 150 MHz ^{13}C NMR próbek kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu metylu o różnym składzie [53]

W przypadku gdy obszary występowania sygnałów różnych atomów węgla nakładają się na siebie do analizy mikrostrukturalnej można wykorzystać techniki dwuwymiarowe pozwalające na przypisanie takich linii.

Określenie położenia linii eksperymentalnych odpowiadających danym sekwencjom można dokonać rejestrując widma ^{13}C NMR związków modelowych – oligomerów. Analiza widm ^{13}C NMR odpowiednich oligomerów metakrylanu metylu [54] pozwoliła na przypisanie linii poszczególnym sekwencjom konfiguracyjnym. Do analizy kopolimerów również stosuje się związki modelowe, np. w badaniach kopolimeru styrenu i butadienu [55].

Bardziej zawansowana analiza mikrostrukturalna polega na zaproponowaniu przypisania linii odpowiednim sekwencjom konfiguracyjnym dla homopolimerów oraz sekwencjom kompozycyjno-konfiguracyjnym dla kopolimerów a następnie na symulacji widma teoretycznego. Symulacja widma pozwala dokonać weryfikacji poprawności przypisania linii w widmie eksperymentalnym oraz wybranej statystyki. Protonowe widma NMR o różnej taktyczności symulował już Ferguson [56] dla polipropylenu i Ober [57] dla poli(metakrylanu metylu). W badaniach tych uwzględniono statystykę polimeryzacji oraz wykorzystano eksperymentalne wartości przesunięć chemicznych. Tą samą zasadę można

zastosować do symulacji widm ^{13}C NMR i np. Cheng i Bennett [58] opracowali metodę analizy widm ^{13}C niektórych kopolimerów winylowych.

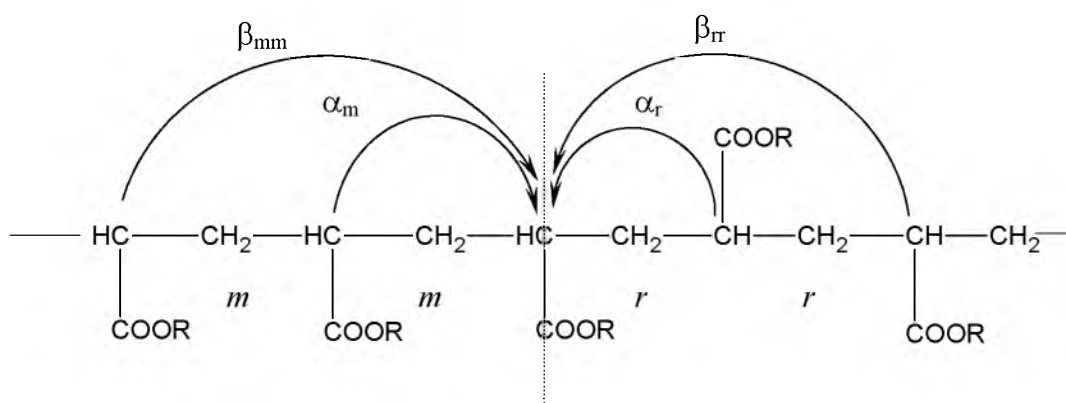
Aby dokonać symulacji widm ^{13}C NMR dla każdego sygnału niezbędna jest znajomość trzech parametrów:

1. Intensywność sygnału każdej sekwencji (określona np. rozkładem statystycznym Bernoulliego lub Markowa).
2. Położenie linii w widmie (może być uzyskane z widma eksperymentalnego jeśli linie są wyraźnie rozdzielone lub jeśli się nakładają to można je ewentualnie wyznaczyć poprzez dekonwolucję).
3. Szerokość linii w połowie wysokości sygnału (szerokość połówkowa).

Analiza mikrostrukturalna oparta na symulacji widma ^{13}C NMR wymaga danych o intensywności i przesunięciu chemicznym sygnału każdej sekwencji. Intensywność można obliczyć stosując odpowiednią statystykę, natomiast określenie przesunięcia chemicznego wymaga zastosowania odpowiedniej metody. W takich przypadkach wykorzystuje się często tzw. efekt γ -gauche [42]. Konformacja synklinalna (gauche) atomów węgla oddzielonych trzema wiązaniami (podstawnik γ) powoduje przesunięcie w górę pola względem przysłonięcia występującego w wypadku konformacji antyperiplanarnej lub antyklinalnej. To przesunięcie w górę pola nazywa się efektem γ lub efektem γ -synklinalnym. Prawdopodobieństwo takich konformacji wiązań, które powodują konformację synklinalną między rozpatrywanym atomem węgla a dowolnym atomem węgla przyłączonym w położeniu γ zależy od stereochemii polimeru. Prawdopodobieństwo takie można obliczyć stosując model izomerii rotacyjnej opracowany przez Suttera i Flory'ego [59] lub obliczenia mechaniki kwantowej dotyczące wszystkich izomerów konfiguracyjnych. Tonelli [60] wykazał jednak, że ta metoda teoretycznego obliczania przesunięć chemicznych nie nadaje się do opisywania łańcucha akrylowego, co pokazał na przykładzie ataktycznego poli(metakrylanu metylu).

Inną metodę określenia przesunięcia chemicznego jest metoda inkrementalna, która opiera się na obliczaniu wartości przesunięcia chemicznego poszczególnych sekwencji konfiguracyjnych poprzez określenie addytywnych efektów odsłaniania i/lub przesłaniania poszczególnych konfiguracji. Metodę tą stosowano z powodzeniem do analizy kopolimeru metakrylanu metylu i kwasu akrylowego [61], kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62], jak również homopolimerów np. poli(metakrylanu metylu) [63]. Obserwowane rozszczepienia sygnałów np. karbonylowych wynikają z różnic przesunięć chemicznych

określonych sekwencji. W przypadku rozkładu triad konfiguracyjnych homopolimeru obserwujemy trzy sygnały: $ArArA$, \overline{ArAmA} , $AmAmA$ (gdzie A odpowiada jednostce meru), co wynika z faktu, że konfiguracja sąsiadujących jednostek ma wpływ na przesunięcie chemiczne jednostki centralnej. Zasadę inkrementalnego obliczania położenia sekwencji nieparzystych przedstawiono na rysunku 2.22.



Rysunek 2.22 Zasada inkrementalnego obliczania położenia sekwencji nieparzystych dowolnego poliakrylanu

Wpływ jednostek najbliższych jednostce centralnej określany jest inkrementami α , natomiast wpływ następnych jednostek opisują inkreментy β . Tak więc np. położenie linii pentady $mmrr$ można obliczyć jako:

$$\delta_{mmrr} = \delta_0 + \alpha_m + \alpha_r + \beta_{mm} + \beta_{rr}$$

Położenia linii obliczane są w stosunku do odpowiedniej wartości wyjściowej, δ_0 przyjmowanej jako położenie środka rozpatrywanego sygnału. Tak więc aby wyznaczyć położenie 10 pentad konieczna jest znajomość 7 parametrów niezależnych, tzn. 2 inkrementów α , 4 inkrementów β oraz wartości δ_0 . Niektóre wartości inkrementów α i β można wyznaczyć eksperymentalnie bezpośrednio z widma ^{13}C NMR, pozostałe można oszacować.

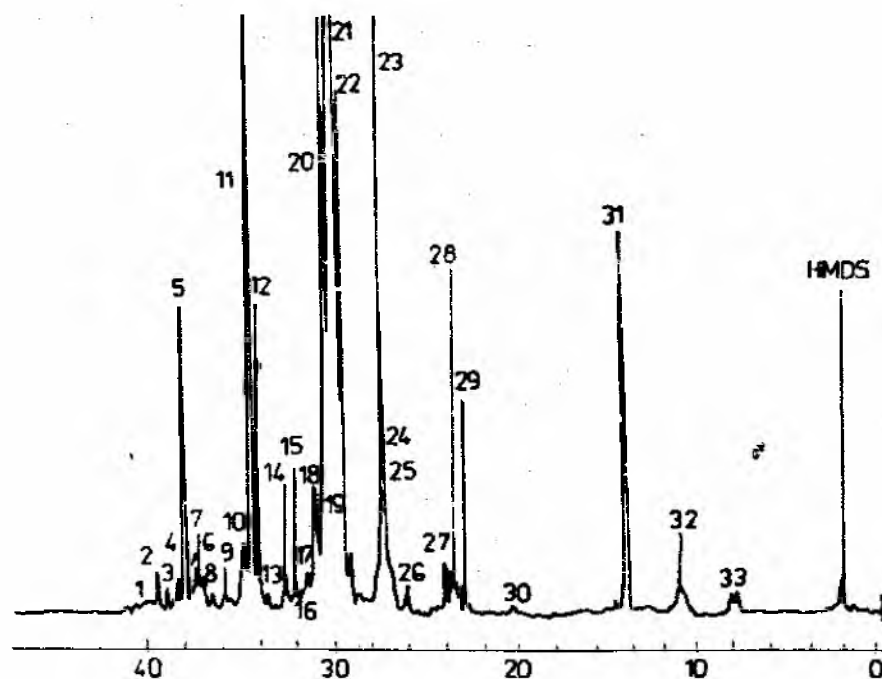
2.8 Przykłady zastosowania spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej różnych homopolimerów i kopolimerów

Analiza mikrostrukturalna zajmuje się przede wszystkim określeniem budowy łańcucha polimerowego oraz powiązaniem różnic w budowie z różnicami właściwości fizykochemicznych. W zależności od badanego homopolimeru lub kopolimeru możemy napotkać na różne problemy mikrostrukturalne. W tym punkcie przedstawione zostaną najczęstsze problemy analizy mikrostrukturalnej dla polimerów o największym znaczeniu przemysłowym.

2.8.1 Polietylen

Rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje polietylenów: polietylen dużej gęstości – PE-HD (ang. High Density Polyethylene) i polietylen małej gęstości oznaczany skrótem PE-LD (ang. Low Density Polyethylene). PE-LD charakteryzuje się rozgałęzioną strukturą makrocząsteczki, która nie pozwala na silne upakowanie cząsteczek. Konsekwencją tego jest mała gęstość w porównaniu z gęstością PE-HD, który ma liniową strukturę cząsteczek. Tym samym siła wiązań międzycząsteczkowych w PE-LD jest mniejsza w porównaniu z PE-HD, nie zawierającym rozgałęzień. Dlatego PE-LD wykazuje mniejszą wytrzymałość na zerwanie niż PE-HD [1].

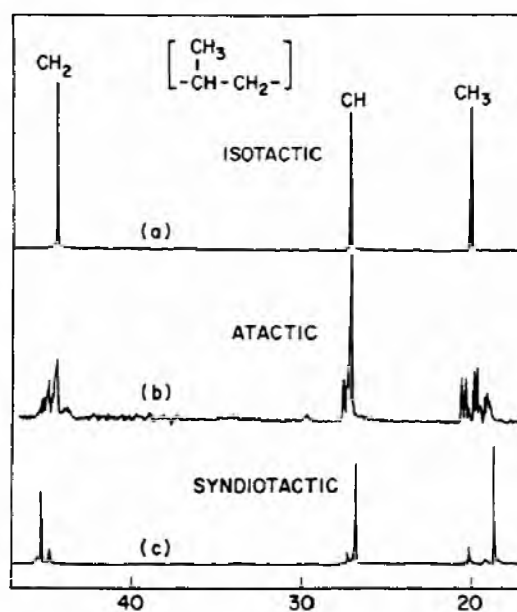
Łańcuch polietylenu małej gęstości (PE-LD) posiada wiele rodzajów rozgałęzień wynikających z podwójnego mechanizmu „back-biting” [64]. Podwójny mechanizm reakcji prowadzi do rozgałęzień butylowych, 1,2-dietylowych, 2-etyloheksylowych. Długie rozgałęzienia spowodowane są przenoszeniem łańcucha na polimer. Dlatego PE-LD daje skomplikowane widmo ^{13}C NMR z nakładającymi się na siebie sygnałami odpowiadającymi tym rozgałęzieniom. Polietylen zawiera jedynie węgiel i wodór; zatem przesunięcia chemiczne zawartych w tym polimerze różnych rodzajów atomów węgla można przewidzieć na podstawie równań empirycznych Grandt-Paula [65], Lindemana-Adamsa [66] i Randalla [67]. Na widmie 25 MHz ^{13}C NMR zaobserwowano 33 linie (Rysunek 2.23) [64], a na widmie 50 MHz stwierdzono obecność 67 linii [68]. Linie te przypisano atomom węgla w 13 rodzajach rozgałęzień. Obliczono dla tej próbki [68] zawartość węgla metylowego na poziomie 2 % a zawartości grup etylowej, butylowej, pentyłowej i heksylowej wynosiły odpowiednio 37, 20, 17 i 19 % całkowitej zawartości rozgałęzień. Na podstawie większej ilości próbek PE-LD stwierdzono [69], że z punktu widzenia rodzaju i stopnia rozgałęzienia nie istnieje jeden rodzaj polietylenu niskiej gęstości.



Rysunek 2.23 Widmo 25 MHz ^{13}C NMR PE-LD zarejestrowane w mieszaninie 1,2,4-trichlorobenzenu i deuterowanego benzenu w temperaturze 120 °C [64]

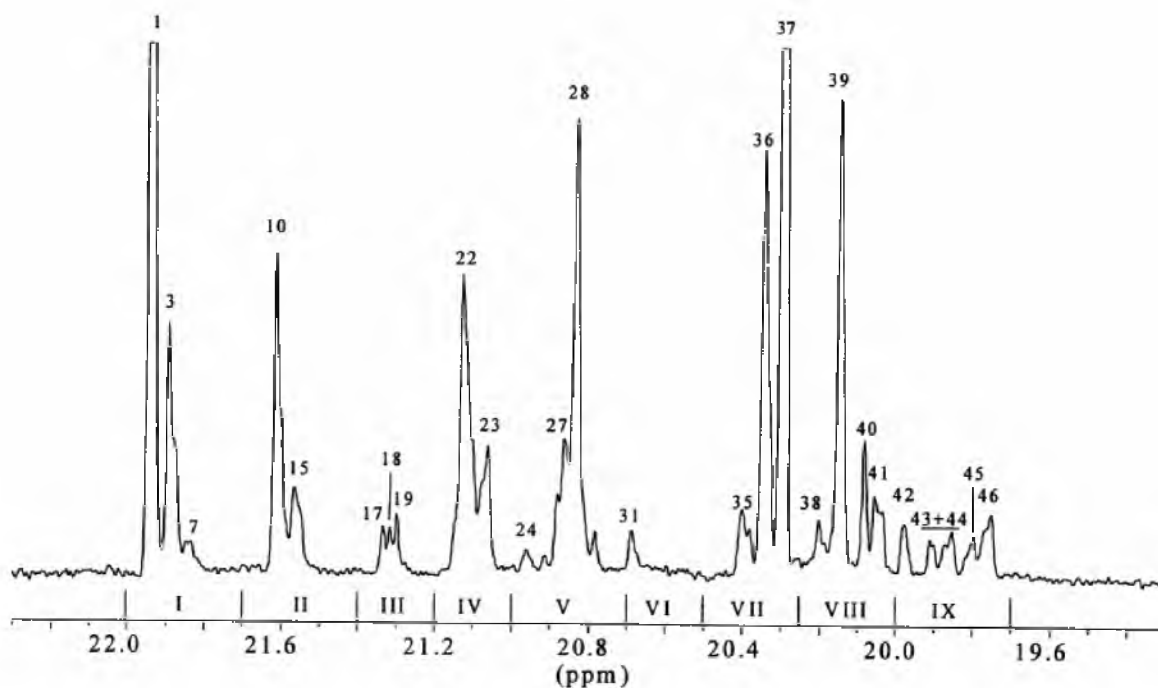
2.8.2 Polipropylen

Polipropylen był jednym z pierwszych polimerów, dla którego zaobserwowano zróżnicowanie konfiguracyjne widoczne na różnych sygnałach węgla na widmach 25 MHz ^{13}C NMR dla próbek otrzymanych w różnych warunkach (Rysunek 2.24) [70].



Rysunek 2.24 Zestawienie widm 25 MHz ^{13}C NMR polipropylenu izotaktycznego (a), ataktycznego (b), syndiotaktycznego (c) [70]

Równania Grandta-Paula i Lindemana-Adamsa stosuje się w obliczeniach oczekiwanej wartości przesunięć chemicznych w polimerach węglowodorowych (punkt 2.8.1). Nie można ich jednak zastosować do przypisania rozszczepień sygnałów poliolefin spowodowanych przez taktyczność, ponieważ w równaniach tych nie uwzględnia się wpływu stereochemii. Z tego względu do oznaczania taktyczności poliolefin należy rozpatrzyć inne sposoby. Jednym z rozwiązań jest określenie przesunięcia chemicznego na podstawie efektu γ -gauche (punkt 2.7.). Metodę tę po raz pierwszy zastosowano do przypisania sygnałów polipropylenu [71]. Węgłe metylowe i metylenowe w polipropylenie mają w sąsiedztwie dwa węgle metinowe w położeniach γ , a węgiel metinowy sąsiaduje z dwoma węglami metylowymi i dwoma węglami metylenowymi w położeniach γ . Na podstawie badań oligomerów efektowi γ przypisano wartość 5,3 ppm, w wypadku sygnałów metylowych i metylenowych. Efektowi γ węgli metylenowych przypisano wartość 3,7 ppm, ponieważ ogólny zakres przesunięcia chemicznego obszaru metylenowego najlepiej odpowiadał tej właśnie wartości. Zambelli i inni [72,73] uzyskali zbliżone wartości efektu γ w wypadku atomów węgla w oligomerach propylenu i przedstawili podobne przypisanie sygnałów dla polipropylenu. Na podstawie sygnałów węgla metylowego zanalizowali oni strukturę polimerów syndiotaktycznych i ataktycznych otrzymanych odpowiednio przy użyciu katalizatorów $\text{VCl}_4\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ -anizol i $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{CH}_3)_3\text{-Zn}(\text{CH}_3)_2$. Dokonali przypisania linii obszaru metylowego na poziomie pentad konfiguracyjnych. Badania sygnałów węgli metylowych widm 150 MHz ^{13}C NMR polipropylenu otrzymanego przy użyciu katalizatora $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$, zarejestrowanych w tetrachloroetanie-1,2- d_2 w temperaturze 70 °C [74,75] pozwoliły na przypisanie sekwencji konfiguracyjnych na poziomie heptad (Rysunek 2.25 i Tabela 2.4)



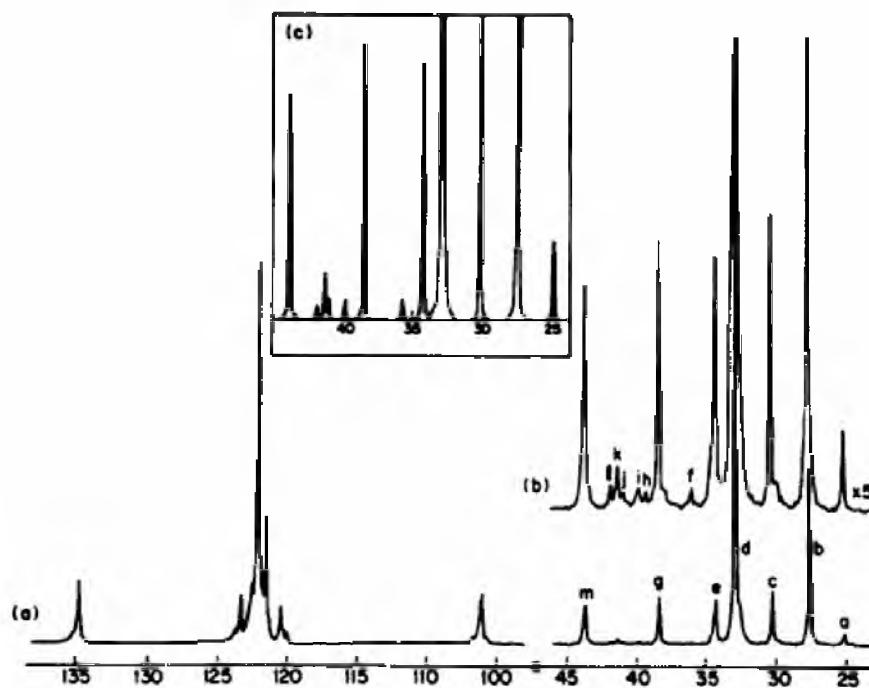
Rysunek 2.25 Obszar węgli metylowych widma 150 MHz ^{13}C NMR polipropylenu otrzymanego stosując katalizator $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ zarejestrowanego w tetrachloroetanie-1,2- d_2 w temperaturze 70 °C [74]

Tabela 2.4 Zestawienie wartości przesunięć eksperymentalnych oraz obliczonych dla heptad konfiguracyjnych sygnałów węgli metylowych polipropylenu (Rysunek 2.25) [74]

Peak no.	Assignment	δ (exp.) (ppm)	δ (calc.) ^a (ppm)
1	mmmmmmmm	21.94	21.900 (52)
3	mmmmmmmm	21.89	21.805 (44)
7	mmmmmmmm	21.83	21.710 (36)
10	mmmmmmmm	21.61	21.634 (40)
15	mmmmmmmm	21.56	21.538 (32)
17	mmmmmmmm	21.33	21.385 (10)
18	mmmmmmmm	21.31	21.371 (10)
19	mmmmmmmm	21.30	21.351 (10)
22	mmmmmmmm +	21.13	21.183 (39)
	mmmmmmmm		21.137 (37)
23	mmmmmmmm	21.06	21.082 (31)
	mmmmmmmm		20.035 (29)
24	mmmmmmmm	20.96	21.030 (39)
27	mmmmmmmm	20.86	20.896 (28)
28	mmmmmmmm	20.83	20.846 (26)
31	mmmmmmmm	20.68	20.730 (28)
35	mmmmmmmm	20.40	20.358 (30)
36	mmmmmmmm	20.34	20.298 (28)
37	mmmmmmmm	20.29	20.236 (25)
38	mmmmmmmm	20.20	20.156 (31)
39	mmmmmmmm	20.14	20.090 (28)
40	mmmmmmmm	20.08	20.021 (10)
41	mmmmmmmm +	20.05	20.013 (11)
	mmmmmmmm		19.994 (12)
42	mmmmmmmm	19.98	19.934 (31)
43	mmmmmmmm	19.91–19.85	19.854 (37)
44	mmmmmmmm	19.85	19.795 (15)
45	mmmmmmmm	19.80	19.773 (14)
46	mmmmmmmm	19.76–19.75	19.743 (16)

2.8.3 Polibutadien

W wyniku polimeryzacji butadienu, zależnie od warunków reakcji, można otrzymać trzy struktury izomeryczne: 1,4-*cis*, 1,4-*trans* i 1,2-wynylową (punkt 2.2.3). Z tego powodu polibutadien można uważać za kopolimer złożony z tych trzech jednostek strukturalnych. Polibutadieny zawierające jedynie jednostki 1,4-*cis* i 1,4-*trans* dają rozszczepione sygnały odpowiadające sekwencjom diad jednostek *cis* i *trans* w obszarze węgla olefinowego, natomiast węgle alifatyczne nie dają rozszczepień sygnałów odpowiadających strukturze sekwencji w tych jednostkach [76-78]. Na podstawie intensywności sygnału węgla olefinowych stwierdzono, że jednostki 1,4-*cis* i 1,4-*trans* mają układ statystyczny w *cis-trans* równomolowym polibutadienie, *cis-trans* izomeryzowanym polibutadienie i polibutadienie otrzymanym przy użyciu butylolitu. Jeśli w polimerze znajduje się jednostka 1,2-wynylowa, to sygnały węgla olefinowych nakładają się na siebie, dlatego też trudno jest w takim przypadku określić strukturę sekwencji na podstawie sygnałów węgla olefinowych. Z tego powodu strukturę polibutadienu zawierającego jednostki 1,4-*cis*, 1,4-*trans* i 1,2-wynylową analizuje się przy użyciu sygnałów węgla alifatycznych. Pełnego przypisania, uwzględniającego taktyczność jednostki 1,2-wynylowej dokonał Sato i inni [79] na podstawie przesunięcia chemicznego dimerów butadienu. Nakładające się w obszarze 38-42 ppm sygnały węgla metylenowego i metinowego rozdzielono stosując metodę DEPT. Zaobserwowane przesunięcia chemiczne okazały się zgodne z wartościami oczekiwanymi na podstawie przesunięć chemicznych dimerów butadienu. Przy użyciu sygnałów węgla metylenowych oznaczono rozkład sekwencji diad w różnych rodzajach polibutadienu, we wszystkich zbadanych polimerach jednostki 1,4-*cis*, 1,4-*trans* i 1,2-wynylowa mają rozkład statystyczny. Dla próbki polibutadienu otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej zawierającego jednostki 1,4-*cis*, 1,4-*trans* i 1,2-wynylową w ilości odpowiednio 23:58:19 zarejestrowano widmo 50 MHz ^{13}C NMR. Na podstawie uzyskanych wyników, wykorzystując statystykę Bernoulliego, przeprowadzono symulacje obszaru alifatycznego (Rysunek 2.26) [16].



Rysunek 2.26 Widmo 50 MHz ^{13}C NMR polibutadienu otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej (a), obszar alifatyczny (b), symulowany obszar alifatyczny (c) [16]

2.8.4 Polistyren

Polistyren był jednym z pierwszych polimerów syntetycznych badanych metodą spektroskopii ^{13}C NMR [80]. Zaobserwowano, że sygnały węgla metylenowego i fenyłowego C_1 są rozszczepione na szereg linii oddających mikrostrukturę łańcucha. Kilku badaczy próbowało zinterpretować widmo węglowe polistyrenu. Jednak przypisania różnią się wzajemnie, ponieważ nie oznaczono taktyczności polistyrenu metodą spektroskopii ^1H NMR z powodu małej różnicy przesunięć chemicznych między różnymi konfiguracjami; polistyrenem o znanej strukturze był jedynie polimer izotaktyczny. Jedną z najpewniejszych metod przypisywania sygnałów polega na stosowaniu oligomerów. Sato i inni [81-83] otrzymali symetryczne oligomery styrenu w wyniku polimeryzacji anionowej, wychodząc z etylolitu i stosując 1-bromopropan jako czynnik zakańczający. Oligomery te o różnej masie molowej rozdzielano metodą GPC, a frakcje aż do pentamerów rozdzielano dalej na diastereoizomery metodą HPLC oraz identyfikowano metodami spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR. Na podstawie uzyskanych widm ^{13}C NMR otrzymanych pentamerów dokonano przypisania sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ na poziomie tetrad i heksad konfiguracyjnych. Z intensywności sygnału węgla metylenowego wynika, że w polimerze otrzymanym rodnikowo diady mezo i racemiczne są rozmieszczone statystycznie, przy czym prawdopodobieństwo występowania

diad racemicznych wynosi 0,54. Sygnały węgla C₁ grupy fenylovej w polistyrenie przypisano zarówno przez odniesienie do przesunięcia chemicznego pentameru styrenu, jak i przez uwzględnienie natężenia sygnału. Harwood i inni [84-86] przypisali sygnały rezonansowe polistyrenu stosując epimeryzowany izotaktyczny polistyren. Ponieważ epimeryzacja prawdopodobnie przebiega statystycznie, to można ocenić strukturę sekwencji epimeryzowanego polimeru. Przez porównanie oczekiwanych intensywności sygnałów z obserwowanymi, otrzymali oni niemal identyczne przypisania sygnałów węgla metylenowego i C₁ grupy fenolowej. Przypisanie sygnałów przez Sato i innych było także potwierdzone obliczeniem przesunięć chemicznych z wykorzystaniem efektu γ i prądu pierścieniowego grupy fenylovej [87].

2.8.5 Polimery winylowe

Polimery winylowe stanowią bardzo dużą grupę polimerów, do których należą też polimery akrylowe. Badania poli(metakrylanu metylu) można uważać za historyczne. Taktyczność tego polimeru można oznaczyć na poziomie triad przy użyciu sygnału protonowego grupy α -metylovej. Ponieważ węglowi α -metylowemu i czwartorzędowemu węglowi α odpowiada taki sam charakter triady jak w widmie protonowym, to sygnały wspomnianych atomów węgla można z łatwością przypisać triadom *mm*, \overline{mr} i *rr* z niższego pola magnetycznego. Sygnały węgli metylenowych i karbonylowych rozszczepiają się, ujawniając odpowiednio taktyczność tetrad i pentad. Linie te przypisano przez porównanie obserwowanego natężenia z obliczonym, zakładając przy tym statystykę Bernoulliego [80,88]. Metodą spektroskopii ¹H NMR wyjaśniono już taktyczność kilku polimerów winylowych. Sygnały ¹³C NMR poli(chlorku winylu) [89-91], poliakrylonitrylu [92-94], poli(α -metylostyrenu) i innych przypisywano przez rozpatrywanie taktyczności i natężeń sygnałów próbek polimerów otrzymanych w różnych warunkach polimeryzacji. Niektóre z przypisań sygnałów potwierdzono wykorzystując metodę dwuwymiarowego NMR [95,96]. Widma 2D NMR ¹H-¹³C NMR poli(chlorku winylu) [95], wykorzystując korelacje między protonem metylenowym a węglami metylenowymi i metinowymi, pozwoliły przypisać sygnał węgla metylenowego na poziomie tetrad a węgla metinowego na poziomie pentad.

2.8.6 Kopolimer styren/butadien

W wyniku polimeryzacji butadienu powstają trzy rodzaje jednostek izomerycznych (punkt 2.8.3), dlatego też kopolimer styren/butadien można uważać za kopolimer zawierający trzy jednostki butadienowe (1,4-*cis*, 1,4-*trans* i 1,2-winylową) oraz jednostkę styrenową. Z tego powodu kopolimer styren/butadien daje skomplikowane widmo ^{13}C NMR odpowiadające zarówno sekwencjom trzech merów, jak i taktyczności oraz kotaktyczności jednostek 1,2-butadienowych i styrenowych. W celu przypisania tych sygnałów, Sato i inni [55] przygotowali związki modelowe zawierające styren i trzy rodzaje jednostek butadienowych. Stosując przesunięcia chemiczne związków modelowych, jak również oligomerów butadienu i styrenu, obliczono przesunięcia chemiczne różnych rodzajów atomów węgla. Atomy węgla w połączeniu jednostek styrenu z butadieniem wyróżniono dzięki zastosowaniu częściowo deuterowanych kopolimerów. Na podstawie porównania wartości oczekiwanych i obserwowanych przesunięć chemicznych oraz sygnałów częściowo deuterowanych kopolimerów dokonano przypisania sygnałów widma ^{13}C NMR. Stwierdzono, że kilka linii odpowiadających różnym jednostkom nakłada się na siebie. Z tego powodu bardzo trudne jest oznaczenie rozkładu sekwencji w kopolimerze styren/butadien na podstawie sygnałów węgli alifatycznych [55].

2.8.7 Kopolimer styren/metakrylan metylu

Kopolimer styrenu z metakrylanem metylu stanowi jeden z kopolimerów najczęściej analizowanych metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego. W przypadku kopolimeru, zbudowanego z jednostek, dla których w widmach homopolimerów obserwuje się efekty konfiguracyjne zarówno dla polistyrenu jak i poli(metakrylanu metylu), należy w analizie mikrostrukturalnej oprócz rozkładu jednostek monomerycznych w łańcuchu uwzględnić ich konfiguracje. Analiza mikrostrukturalna kopolimeru styrenu i metakrylanu metylu [97] polegała na otrzymaniu próbek tego kopolimeru o różnym składzie (29,5 – 76,0 %mol styrenu) i na porównywaniu odpowiednich obszarów widma. Węgiel czwartorzędowy i węgiel α -metylowy jednostki metakrylanu metylu oraz węgiel C_1 grupy fenolowej i węgiel metinowy w jednostce styrenu wykazały wyraźne rozszczepienia związane z sekwencjami triad. Katritzky i inni [98] także przypisali sygnały węgla grupy α -metylowej i C_1 grupy fenolowej w kopolimerze styren/metakrylan metylu na podstawie różnych prawdopodobieństw rozkładu sekwencji kompozycyjno-konfiguracyjnych, podając nieco odmienne przypisania. Zatem kopolimery złożone z dwu niesymetrycznie podstawionych

monomerów wykazują skomplikowane rozszczepienia, związane z występowaniem efektu kompozycyjnego i konfiguracyjnego. Jeżeli w kopolimerze jeden z monomerów jest monomerem symetrycznym (np. etylen lub monomery winylidenowe) to analiza widm takiego układu jest znacznie prostsza.

2.9 Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej homopolimerów i kopolimerów akrylowych

Polimery akrylowe zajmują obok polietylenu, polipropylenu, polichlorku winylu czy polistyrenu ważne miejsce w grupie najczęściej otrzymywanych polimerów.

Polimery kwasu akrylowego to zarówno produkty elastyczne jak i twarde, szkliste żele, nierozpuszczalne w monomerze, rozpuszczalne w wodzie i w roztworach zasad. Rozwory wodne poliakrylanów sodowych znalazły zastosowanie jako zagęszczacze do zwiększenia lepkości lateksów kauczuków naturalnych i syntetycznych, do zagęszczania farb drukarskich, jako koloidy ochronne i czynniki dyspergujące. Wodne roztwory soli sodowej kwasu poliakrylowego w przemyśle cukrowniczym stosuje się jako środek zapobiegający zarastaniu powierzchni grzejnej wyparki oraz jako dyspergator pigmentów nieorganicznych w przemyśle papierniczym ceramicznym i innych. Emulsje poli(akrylanu metylu), etylu i butylu stosuje się w charakterze klejów i lakierów. Błony poliakrylanowe są znakomicie przyczepne i elastyczne. Poli(metakrylan metylu) jest polimerem konstrukcyjnym. Otrzymuje się go w wyniku polimeryzacji blokowej w postaci płyt różnej grubości, rur i prętów. Polimer ten daje się dobrze i łatwo obrabiać mechanicznie (ciąć, szlifować, toczyć, frezować). Ma bardzo dużą refleksyjność, tj. zdolność wewnętrznego odbijania światła. Światło z jednego końca zakrzywionej rury polimetakrylanowej może być z małymi tylko stratami prowadzone na drugi koniec, na skutek wielokrotnego, wewnętrznego odbicia. Zjawisko to nosi nazwę świetlnego efektu rurowego. Poli(metakrylan metylu) służy do wyrobu szyb bezpieczeństwa dla przemysłu samochodowego, wzierników dla czołgów, szyb inspektowych (przepuszczających ultrafiolet), urządzeń głębinowych, części lub nawet całych kabin lotniczych w samolotach i szybowcach, kloszy do lamp, rur i części aparatury dla różnych przemysłów, modeli maszyn i budynków oraz różnych pomocy szkolnych; używany jest do wyrobu soczewek, pryzmatów, barwnych filtrów, przedmiotów ozdobnych i galanterii. Oprócz poli(metakrylanu metylu) na uwagę zasługuje poli(metakrylan cetylu), stosowany jako środek zwiększający lepkość dla olejów smarowych oraz poli(metakrylan *n*-butylu), który jest dość miękki i elastyczny. W przeciwieństwie do poli(metakrylanu metylu) ma dużą

przyczepność do wielu materiałów i znajduje zastosowanie jako tworzywo adhezyjne i powłokowe.

Dużą grupę praktycznie ważnych kopolimerów stanowią kopolimery estrów kwasu akrylowego i metakrylowego. Można tu wyróżnić kopolimery, w których jeden ze składników występuje w dużym nadmiarze, a drugi jest wprowadzany w celu modyfikacji właściwości. Wiele kopolimerów zawierających w przewadze mery akrylanu metylu, etylu lub butylu stosuje się jako emulsje do wyrobu farb i powłok antykorozyjnych. Jako przykład służyć mogą produkty pod nazwą Acronal (BASF, Niemcy), będące kopolimerami akrylanu *n*-butylu z octanem winylu w stosunku równomasyowym, kopolimer akrylan butylu/eter winylowoizobutyłowy w stosunku 3:1, kopolimer akrylan metylu/eter winyloizobutyłowy w stosunku 4:1, a także terpolimery akrylan metylu/eter winylowoizobutyłowy/styren (66:22:12), znany jako Acronal 400D (BASF, Niemcy) lub akrylan etylu/eter winylowoizobutyłowy/styren (66:22:12). Kopolimery metakrylanu butylu z metakrylanem metylu oraz metakrylanu butylu z kwasem metakrylowym są stosowane jako kleje lub lakiery do skór, drewna, tworzyw sztucznych. Kopolimery akrylanu etylu z akrylanem amonu lub akrylanu sodu z winylopirolidonem produkuje się w postaci emulsji do wytwarzania powłok pod nazwą Collacral A (BASF, Niemcy) [1]. Wodne roztwory kopolimeru akrylanu sodu z maleinianem sodowym stosowane są jako kowypełniacze do środków piorących o zmniejszonej zawartości trójpolfosforanu sodowego. Wodne dyspersje żywic metakrylowo-akrylowych są składnikami samopołyskowych past do obuwia i podłóg. Wodne dyspersje kopolimeru styrenowo-akrylowego są stosowane jako kleje do papieru, taśm oraz etykiet samoprzylepnych.

Pewna grupa polimerów i kopolimerów akrylowych znalazła biomedyczne zastosowanie. Jednym z pierwszych stosowanych polimerów był poli(metakrylan metylu) wykorzystywany w protektyce dentystycznej. Obecnie między innymi do zastaw biomedycznych wykorzystuje się poli(metakrylan 2-hydroksyetylu), poli(dimetakrylan monoglikolu etylenowego), poli(dimetakrylan diglikolu etylenowego), poli(dimetakrylan triglikolu etylenowego), poli(metakrylan 2-hydroksypropylu) oraz poli(epoksy akrylany) i poli(akrylany uretanowe). Tworzywa akrylowe mają wiele cennych właściwości użytkowych: są lekkie, odporne na temperaturę i środki chemiczne. Wchodzą w skład materiałów protetycznych utwardzanych na zimno lub gorąco. Wykonuje się z nich mosty i protezy dentystyczne. Najczęściej stosowane w tej dziedzinie tworzywa akrylowe to Verte (Dentimex, Holandia), Stellon (De Trey, Wielka Brytania), Futura Self (Schötz-Dental, Niemcy). Akrylany stanowią również składnik światłoutwardzalnych kompozytów do wypełnienia

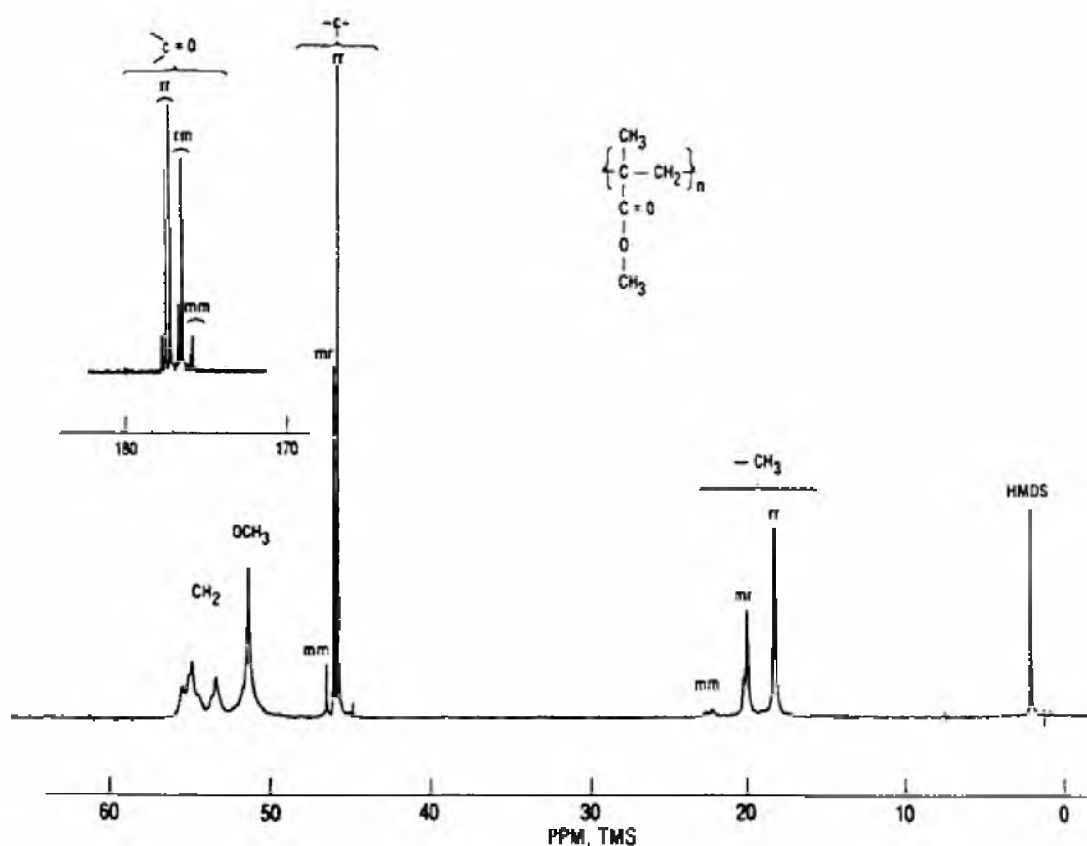
ubytków próchnicowych. Najpopularniejsze z nich to Kerr-Herculit (Kerr Manufacturing Comp., USA), Heilmolar i Isomalar (Vivadent, Lichtenstein), Degufill® (Degussa, Niemcy) oraz Ultra-Blend® (Ultradent Products, USA). Ponadto, tworzywa te służą do wyrobu protez stawowych, naczyń i zastawek serca. Wykonuje się z nich także aparaty słuchowe, szkła kontaktowe i okularowe. Wchodzi w skład aerozoli do opatrywania ran, spoiw ortopedycznych oraz żelów do elektroforezy [99].

Opisane przykłady świadczą o dużym zakresie zastosowań homopolimerów i kopolimerów akrylowych. Różnorodność właściwości fizykochemicznych polimerów zależy bezpośrednio od mikrostruktury łańcucha. Analiza mikrostrukturalna wykorzystująca spektroskopię ^{13}C NMR umożliwia zarówno określenie budowy jak i przewidywanie właściwości fizykochemicznych co dla wszelkich zastosowań jest bardzo ważne.

Analiza homopolimerów akrylowych, stanowi punkt wyjściowy do analizy kopolimerów. Dokładne określenie mikrostruktury odpowiednich homopolimerów ułatwia analizę kopolimeru. Rozkład sekwencji konfiguracyjnych obserwowany jest na sygnałach wielu atomów węgla widma ^{13}C NMR, uwagę należy jednak zwrócić na dwa rodzaje atomów typowych dla wszystkich jednostek akrylanów i metakrylanów. Pierwszym są sygnały węgla grupy karbonylowej, na których można obserwować sekwencje nieparzyste, natomiast drugim są sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$ łańcucha głównego, na których można obserwować sekwencje parzyste. Sygnał węgla karbonylowego jest oddalony od pozostałych atomów, z tego powodu wydaje się łatwiejszym obiektem analizy w porównaniu do sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$, który występuje w obszarze alifatycznym widm ^{13}C NMR, nakładając się z innymi sygnałami.

2.9.1 Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej poliestrów kwasu metakrylowego

Historycznie, pierwszym polimerem, dla którego zaobserwowano zróżnicowanie konfiguracyjne łańcucha, był poli(metakrylan metylu) PMMA. Jest to bez wątpienia najczęściej badany polimer akrylowy, na którym testuje się nowe metody syntezy, nowe inicjatory, nowe techniki i metody analityczne. Ponadto, z punktu widzenia przemysłowego jest to jeden z najważniejszych przedstawicieli tej grupy polimerów. Pierwsze badania poli(metakrylanu metylu) za pomocą NMR przeprowadzili w latach sześćdziesiątych prekursorzy badań polimerów organicznych Bovey i Thiers [37], do których dołączyli Johnson i inni [100,101] oraz Nishioka i inni [102,103]. Nawet przy stosowanej przez nich niewielkiej częstotliwości (40 MHz ^1H NMR), byli oni w stanie jednoznacznie przypisać poszczególne triady PMMA. Wyniki te zostały wkrótce rozszerzone i zweryfikowane na drodze syntezy i rozdzielania oligomerów (od dimerów do oktamerów), wykorzystywanych jako modele specyficznych konfiguracji [54,104-109], poprzez syntezę polimerów z monomerów deuterowanych (częściowe usunięcie sprzężeń spinowo-spinowych protonów [110]) jak również poprzez syntezę polimerów o wysokiej czystości taktycznej [111,112]. Rozwój konstrukcji spektrometrów umożliwił analizę tetrad dla sygnału grupy metylenowej i pentad dla grupy α -metylowej dzięki zastosowaniu częstotliwości od 220 do 500 MHz [11,113-114]. Obserwacja widm ^{13}C NMR odsprzęgniętych od protonów (Rysunek 2.27) [40] okazała się bardzo interesująca w badaniach taktyczności tych polimerów, jako że węgiel stanowi szkielet łańcucha polimerowego.



Rysunek 2.27 Widmo 25,2 MHz ^{13}C NMR poli(metakrylanu metylu) zarejestrowane w 1,2,4-trichlorobenzynie w temperaturze 120 °C [40]

Izotop ^{13}C występuje w stanie naturalnym w bardzo małej ilości, ok. 1,1 %, przez co pierwsze badania, zapoczątkowane przez Moad i innych [117], prowadzono na próbkach poli(metakrylanu metylu) wzbogaconych o 10 % w węgiel ^{13}C (w ten sposób sygnał ^{13}C ulega wzmocnieniu a nie obserwuje się jeszcze sprzężeń ^{13}C - ^{13}C). Wprowadzenie spektrometrów impulsowych znacznie uprościło badania tego typu. Na przykładzie poli(metakrylanu metylu) przetestowano przydatność wielu sekwencji impulsów jedno- i dwuwymiarowych do szczegółowych badań struktury polimerów organicznych. Na przykład do przypisania heksad poli(metakrylanu metylu) [118] wykorzystano korelacje $^{13}\text{C}/^1\text{H}$, korelacje COSY, NOESY posłużyły do identyfikacji sygnałów o słabej intensywności w jednowymiarowym widmie protonowym [104], a sekwencja COSY, jak również dwuwymiarowe widmo rozwinięte w funkcji J, posłużyło do analizy taktyczności i identyfikacji końców łańcucha polimerowego [119-121]. Wiele lat po pierwszych badaniach widm protonowych poli(metakrylanu metylu), Johnson i inni [80] przeprowadzili studia tego homopolimeru, zwracając uwagę na przydatność sygnałów karbonylowych widm ^{13}C NMR do analizy mikrostruktury poli(metakrylanu metylu). Inoue i inni [88] porównali następnie widma protonów i węgla ^{13}C

syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu) i w widmie ^{13}C NMR oznaczyli tetrazy i pentady, odpowiednio na podstawie sygnałów grup metylenowych i karbonylowych. Prace Peata i Reynolsa [122] jak również Mustafy i innych [123] potwierdziły te wyniki. Wykorzystanie monomerów deuterowanych zastosowali Neppel i Butle [124] w celu przypisania linii izotaktycznego poli(metakrylanu metylu). Müller i Strickler [125] również wyznaczyli taktyczność polimetakrylanów syntezowanych poprzez przeniesienie grupy (obserwacja siedmiu pentad dla sygnałów karbonylowych). Jeśli przyjrzeć się widmu 100 MHz ^{13}C NMR syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu) zarejestrowanego w CDCl_3 i w temperaturze 25 °C, [122] można w nim wyróżnić sygnały kilku typów węgla, występujące w charakterystycznych zakresach przesunięć chemicznych. Węgłe w pozycji α do czwartorzędowego węgla w głównym szkielecie polimerowym (lub $\alpha\text{-CH}_3$), mają przesunięcia chemiczne w zakresie pomiędzy 15 a 23 ppm. W tej części widma wyraźnie widać trzy triady: *rr* przy 16,5 ppm, \overline{mr} pomiędzy 18,3 a 18,7 ppm, oraz *mm* przy 21 ppm. Ferguson i inni [126] zaobserwowali dla tego sygnału siedem pentad (na dziesięć) w ataktycznym poli(metakrylanie metylu), nie przeprowadzili jednak analizy ilościowej. Węgłe czwartorzędowe (lub $\alpha\text{-C}$), do których przyłączone jest ugrupowanie estrowe, których przesunięcia chemiczne znajdują się pomiędzy 44,5 a 45,6 ppm trzy triady. Tak jak w przypadku sygnałów węgla $\alpha\text{-CH}_3$. Przypisanie sygnałów we wszystkich danych literaturowych jest zgodne [123, 127]. Węgłe metoksyłowe grupy estrowej, nie są zazwyczaj czułe na różnice w taktyczności łańcucha polimeru akrylowego. W przeciwieństwie do opisywanych powyżej danych, sygnał tego węgla przy 51,81 ppm jest pojedynczą linią, co można tłumaczyć dużym oddaleniem tych węgla od szkieletu łańcucha polimerowego (dodatkowo oddzielonych atomem tlenu), przez co nie wpływa na konfigurację łańcucha. Węgłe metylenowe (oznaczane też jako $\beta\text{-CH}_2$), których sygnały występują w zakresie 52-55 ppm są czułe na taktyczność polimeru, przez co są bardzo przydatne do oznaczania sekwencji parzystych, pomimo nakładania się z sygnałami węgla tworzących ugrupowania estrowe. Za ich pomocą można obserwować i przypisać tetrazy [88] i heksady [121]. Węgłe karbonyłowe są najbardziej interesujące, gdyż ich sygnały znajdują się w zakresie 176 do 179 ppm, zdecydowanie oddzielonym od innych sygnałów. Pomimo, że węgle te posiadają najdłuższe ze wszystkich węgla poli(metakrylanu metylu) czasy relaksacji podłużnej ($T_1 \approx 1,9$ s dla syndiotaktycznego i 3,7 s dla izotaktycznego poli(metakrylanu metylu) [128]), przez co wydłuża się czas rejestracji widma ilościowego, to ich sygnał odsłania najdłuższe nieparzyste sekwencje stereochemiczne. Dzięki temu, już przy częstotliwości 62,9 MHz, Moad i inni

[117] zaobserwowali i przypisali, sześć z dziesięciu pentad (stosując CDCl_3 jako rozpuszczalnik) oraz dziewięć heptad z centralną triadą rr (stosując deuterowany toluen) w widmie syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu), otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej monomeru wzbogaconego o 10 % w izotop ^{13}C (w celu otrzymania dobrego stosunku sygnału do szumu). Zhi-Ping i inni [127] przedstawili przypisanie pentad w syndiotaktycznym poli(metakrylanie metylu) otrzymanym poprzez polimeryzację inicjowaną promieniowaniem γ . Wreszcie, Ferguson i Ovenall [129] przeprowadzili badania pięciu próbek poli(metakrylanu metylu) o zróżnicowanej taktyczności, w których użyli programu komputerowego do dekonwolucji sygnału karbonylowego i α -metylowego w ataktycznej próbce tego homopolimeru. Dzięki temu możliwa była ilościowa analiza części sygnałów heptad. Metodę analizy widm ^{13}C NMR, wykorzystującą dekonwolucję zastosowano do uzyskania informacji pozwalających dokonać symulacji obszaru karbonylowego widma syndiotaktycznego i izotaktycznego poli(metakrylanu metylu) [63]. Symulacja karbonylowej części widma ^{13}C NMR syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu) pozwoliła na weryfikację przyjętych przypisań linii heptad. Intensywność każdej linii została obliczona zarówno dla rozkładu Bernoulliego jak i Markowa pierwszego rzędu. Przesunięcia chemiczne heptad z centralną triadą rr przyjęto według danych z dekonwolucji. Jeśli chodzi o dwa szerokie sygnały odpowiadające sekwencjom z centralną triadą \overline{rm} , niewystarczająca rozdzielczość tego zakresu nie pozwoliła dokładnie wyznaczyć przesunięć chemicznych odpowiednich czterech pentad. Ten zakres widma został zasymulowany na poziomie pentad. Ze względu na bardzo małą intensywność dwóch pentad z centralną triadą mm dla próbki syndiotaktycznej nie obserwuje się wyraźnych różnic pomiędzy wynikami symulacji dla obu rozpatrywanych modeli statystycznych. Porównując widmo eksperymentalne z symulowanym, wykorzystującym statystykę Markowa pierwszego rzędu, można stwierdzić bardzo dobrą zgodność zarówno dla próbki syndiotaktycznej jak i izotaktycznej [63].

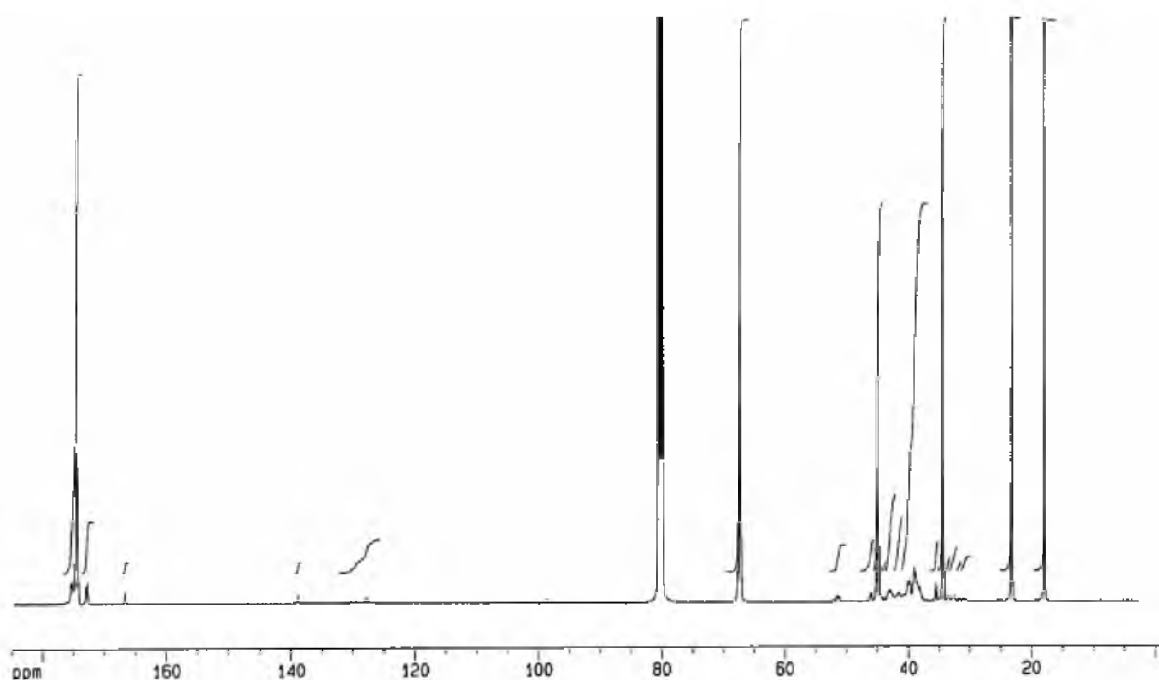
Pozostałe poliestry kwasu metakrylowego w znacznie mniejszym stopniu stały się obiektem badań. Stopień zainteresowania w tym przypadku związany był z zastosowaniem praktycznym badanego układu. W przypadku poli(metakrylanu etylu), poli(metakrylanów propylu) podobnie jak w przypadku poli(metakrylanu metylu) obserwujemy efekty konfiguracyjne na tych samych atomach: $\alpha\text{-CH}_3$, $\alpha\text{-C}$, $\beta\text{-CH}_2$ i węgla karbonylowym. Pozostałe atomy, czyli atomy grupy estrowej oddalone od łańcucha głównego nie wykazują zróżnicowania konfiguracyjnego i występują w widmach ^{13}C NMR jako pojedyncze linie. Wydłużenie łańcucha grupy estrowej w polimetakrylanach powoduje radykalne zmiany we

właściwościach fizykochemicznych, objawiające się między innymi zmianą temperatury zeszklenia polimeru. W przypadku syndiotaktycznego poli(metakrylanu metylu) temperatura zeszklenia wynosi 105 °C natomiast poli(akrylanu *n*-butylu) 20 °C. Dlatego polimer ten stał się obiektem sporego zainteresowania. W jego analizie [130] wykorzystano widma 400 MHz ^1H NMR, 100 MHz ^{13}C NMR oraz ^1H - ^{13}C HETCOR, próbek poli(metakrylanu *n*-butylu) otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej i jonowej. Zastosowanie powyższych technik pozwoliło na przypisanie heksad rozszczepieniom sygnału $\beta\text{-CH}_2$, triad sygnałom $\alpha\text{-CH}_3$ i $\alpha\text{-C}$. Analiza sygnału karbonylowego pozwoliła na dokonanie przypisania na poziomie pentad. W porównaniu do poli(metakrylanu metylu) w widmach poli(akrylanu *n*-butylu) zaobserwowano rozszczepienia sygnałów grupy butylowej (w przypadku poli(metakrylanu metylu) sygnał węgla grupy OCH_3 był pojedynczą linią). Rozczepienia obserwowano nie na wszystkich atomach węgla grupy butylowej, jedynie na drugiej grupie metylowej licząc od atomu tlenu i na grupie metylowej. Liniom tym przypisano sekwencje na poziomie triad dla próbki syndiotaktycznej. Cechą charakterystyczną poliestrów kwasu metakrylowego jest możliwość badania taktyczności polimeru wykorzystując rozszczepienia wielu sygnałów widm ^{13}C NMR.

2.9.2 Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej poliestrów kwasu akrylowego

W przypadku poli(kwasu akrylowego) i poliestrów tego kwasu takich jak poli(akrylan metylu), poli(akrylan etylu) i poli(akrylanów propylu) stopień poznania mikrostruktury jest zróżnicowany. Polimery te znajdują mniejsze zastosowanie w porównaniu do poli(metakrylanu metylu). Estry kwasu akrylowego znajdują zastosowanie jako komonomery w reakcjach kopolimeryzacji z metakrylanem metylu, dlatego informacje o mikrostrukturze tych polimerów można często spotkać jako dodatkowe dane w obszernych publikacjach dotyczących syntezy i charakterystyki kopolimerów. Cechą charakterystyczną tych wszystkich polimerów, co odróżnia je od estrów kwasu metakrylowego, jest niewielkie rozszczepienie sygnału karbonylowego. W przypadku poli(kwasu akrylowego), poli(akrylanu metylu) i poli(akrylanu etylu) sygnał karbonylowy jest wprawdzie poszerzony, ale linie nie są rozdzielone co uniemożliwia otrzymanie danych ilościowych [131]. Analiza mikrostrukturalna tych polimerów opiera się głównie na analizie rozszczepień sygnałów węgla metinowego, węgla $\beta\text{-CH}_2$. Analiza w takich przypadkach wymaga często użycia technik dwuwymiarowych, które zastosowano do analizy mikrostrukturalnej kwasu

akrylowego, umożliwiając przypisanie liniom węgla metinowego triady a liniom węgla β -CH₂ tetrazy i częściowo heksady [132]. Analiza widm ¹³C NMR poliakrylanów butylowych dostarcza więcej informacji mikrostrukturalnych w porównaniu do niższych homologów. Na widmach 100 MHz ¹³C NMR próbek poli(akrylanu *n*-butylu) [133] (Rysunek 2.28) zarejestrowanych w CDCl₃, oprócz rozszczepień węgla metinowych i węgla β -CH₂ [134], widoczne są rozszczepienia węgla z grupy estrowej –OCH₂– oraz widoczna jest większa liczba lepiej rozdzielonych sygnałów węgla karbonylowych jednak do tej pory nikt nie podjął się analizy tych zakresów.



Rysunek 2.28 Widmo 100 MHz ¹³C NMR poli(akrylanu *n*-butylu) zarejestrowane w CDCl₃ w temperaturze 40 °C [133]

Natomiast na widmach 125 MHz ¹³C NMR próbek poli(akrylanu *tert*-butylu) zarejestrowanych w CDCl₃ [135] zaobserwowano rozszczepienia węgla metinowego pozwalające na ilościowe określenie rozkładu triad konfiguracyjnych, dla węgla β -CH₂, wykorzystując techniki dwuwymiarowe, przypisano rozkład sekwencji parzystych na poziomie tetrad. Zaobserwowano również rozszczepienia trzeciorzędowego węgla grupy *tert*-butylowej. W przypadku węgla grupy karbonylowej zaobserwowano podobne rozszczepienia jak w przypadku poli(akrylanu *n*-butylu) ale nie podjęto analizy tego zakresu. Wyższe akrylany takie jak akrylan pentylu, heksylu, fenylu, stosowane są przede wszystkim jako komonomery np. z metakrylanem metylu. W tych przypadkach analizuje się cały kopolimer, wykorzystując przy okazji informacje z widm zarówno ¹H i ¹³C NMR odpowiednich

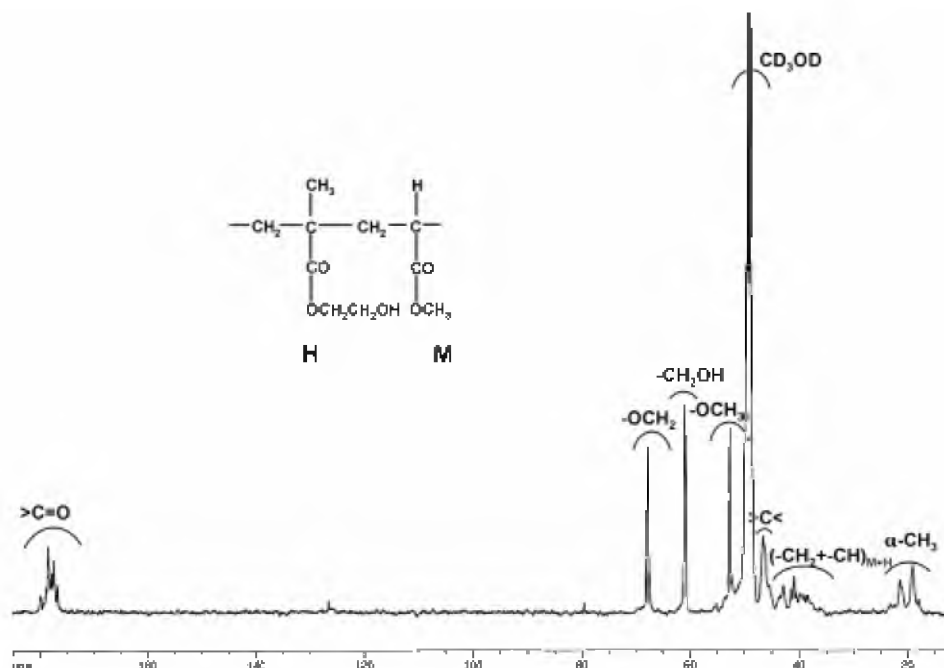
homopolimerów. Przykładem tego może być analiza widm ^1H NMR kopolimeru styrenu z akrylanem *n*-oktylu [136]. W tym przypadku do określenia składu próbek tego kopolimeru wykorzystano widma ^1H NMR oraz zaobserwowano efekty konfiguracyjne na protonach grupy $-\text{OCH}_2-$ jednostek akrylanu *n*-oktylu [136].

2.9.3 Zastosowanie spektroskopii ^{13}C NMR do analizy mikrostrukturalnej kopolimerów estrów kwasu akrylowego i metakrylowego

Kopolimery estrów kwasu akrylowego i metakrylowego są szeroko stosowane jako powłoki membranowe, spoiwa krystaliczne, spoiwa i szczeliwa, zwłaszcza z powodu dużego zróżnicowania temperatury zeszklenia. Bardzo dobrym przykładem takich kopolimerów jest kopolimer akrylanu etylu i metakrylanu metylu oraz kopolimer akrylanu *n*-butylu i metakrylanu metylu. W obu przypadkach płynność zmian temperatur zeszklenia wraz ze zmianą składu tych kopolimerów jest ich wielką zaletą. Możliwa jest również zmiana polarności układu komponując kopolimery z kwasem akrylowym i metakrylowym. Układ akrylan *n*-butylu/metakrylan metylu wykorzystuje się również w spoiwach krystalicznych do wiązania wypełniaczy takich jak TiO_2 . W przypadku kopolimerów, skład globalny oraz rozkład komonomerów w łańcuchu i ich taktyczność (jeśli w łańcuchu występują różne konfiguracje) są czynnikami decydującymi w właściwościach danego kopolimeru akrylowego. Oznaczenie tych parametrów jest więc kluczowym punktem charakterystyki kopolimerów. Kopolimery blokowe oraz szczepione posiadają dłuższe lub krótsze sekwencje jednego komonomeru a ich skład globalny jest zazwyczaj znany poprzez metodę syntezy. Ponadto, ponieważ problemy charakteryzowania mikrostruktury takich łańcuchów niewiele się różnią od homopolimerów, to analizie poddaje się przede wszystkim liniowe kopolimery statystyczne (przypadkowe), w których jednostki komonomerów są mniej lub bardziej przypadkowo rozrzucone w łańcuchu wielkocząsteczkowym.

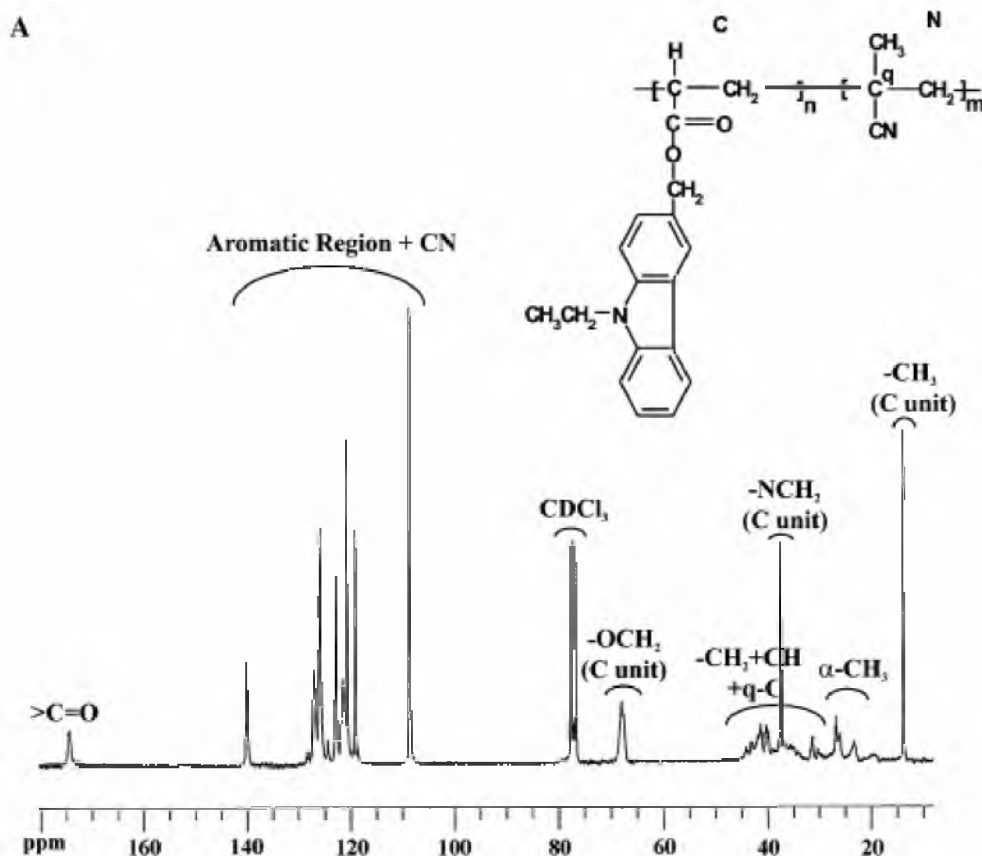
Zawartość komonomerów w kopolimerze akrylowym (skład kopolimeru) można szybko określić za pomocą spektroskopii NMR protonów [137-139] lub węgla ^{13}C (wykorzystuje się tu sygnały bocznego łańcucha estrowego [131,138,140]. Natomiast izotop węgla pozwala na dużo łatwiejszy dostęp do informacji o mikrostrukturze (rozkład komonomerów, taktyczność). W przypadku kopolimerów akrylowych, gdy komonomer jest w stanie wprowadzić izomerię konfiguracyjną, należy jednocześnie scharakteryzować sekwencje kompozycyjne (rozkład komonomerów w łańcuchu) jak i sekwencje konfiguracyjne (taktyczność). Tym niemniej, już samo przypisanie sekwencji

kompozycyjnych jest bardzo skomplikowane ze względu na nakładanie się linii zarówno w widmach protonowych jak i węgla ^{13}C . Z tego powodu analiza widm kopolimerów opisana w literaturze jest zazwyczaj ograniczona do triad kompozycyjnych (wyjątkowo rozróżnia się niektóre pentady), natomiast rzadkim przypadkiem rozpatrywania również taktyczności są rodnikowe kopolimery metakrylanu metylu z metakrylanem etylu [141], metakrylanem *n*-butylu [137] oraz izotaktyczny kopolimer metakrylanu metylu z metakrylanem etylu otrzymany przez polimeryzację w masie [142]. W analogicznych badaniach, prowadzonych również dla innych kopolimerów metakrylowych, np. metakrylanu glicydyłowego z akrylanem *n*-butylu lub *izo*-butylu, również nie uzyskano większej precyzji opisu mikrostruktury [131]. W niektórych przypadkach taktyczność jest uwzględniona tylko częściowo, tak jak np. w analizie rodnikowego kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu przeprowadzonej przez Chenga [143] oraz San Roman i Valero [144]. W badaniach tych rozróżniono triady konfiguracyjne tylko dla jednostek metakrylanu metylu, gdyż sygnały karbonylowe akrylanu etylu są niezbyt czułe na taktyczność łańcucha. Analizę rozkładu sekwencji zarówno konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych da się przeprowadzić tylko w kilku przypadkach. Np. Johnsen i inni [145] jak również Llauro i inni [146] dokonali przypisania sygnałów karbonylowych kopolimerów metakrylanu metylu i kwasu akrylowego na poziomie triad kompozycyjnych i pentad konfiguracyjnych (w kopolimerze tym występuje wyraźne zróżnicowanie struktury obu komonomerów przez co różnica przesunięć chemicznych węgli karbonylowych obu homopolimerów jest wystarczająco duża aby rozróżnić poszczególne sygnały). Dwaj inni autorzy, San Román i Levenfeld [138], przypisali triady kompozycyjne i konfiguracyjne w sygnałach $\alpha\text{-CH}_3$ i pentady konfiguracyjne w sygnałach karbonylowych kopolimerów o znaczeniu biologicznym otrzymanych na drodze kopolimeryzacji rodnikowej 4-(metakryloksy)acetanilidu i metakrylanu 2-hydroksyetylu. Brar i inni [147] analizowali kopolimer metakrylanu 2-hydroksyetylu z akrylanem metylu. Analiza widm ^1H NMR i ^{13}C NMR (Rysunek 2.29) oraz widm dwuwymiarowych pozwoliła dla sygnałów węgli karbonylowych na przypisanie triad kompozycyjno-konfiguracyjnych, dla sygnałów węgli $\alpha\text{-CH}_3$ jednostek metakrylanu 2-hydroksyetylu na przypisanie triad kompozycyjno-konfiguracyjnych, dla sygnałów węgli $\beta\text{-CH}_2$ na przypisanie tetrad kompozycyjnych (przy wykorzystaniu technik dwuwymiarowych), oraz dla sygnałów węgla metinowego jednostek akrylanu metylu na przypisanie triad kompozycyjnych [147].



Rysunek 2.29 Widmo 75,5 MHz ^{13}C NMR kopolimeru metakrylanu 2-hydroksyetylu i akrylanu metylu zarejestrowane w deuterowanym metanolu w 25 °C [147]

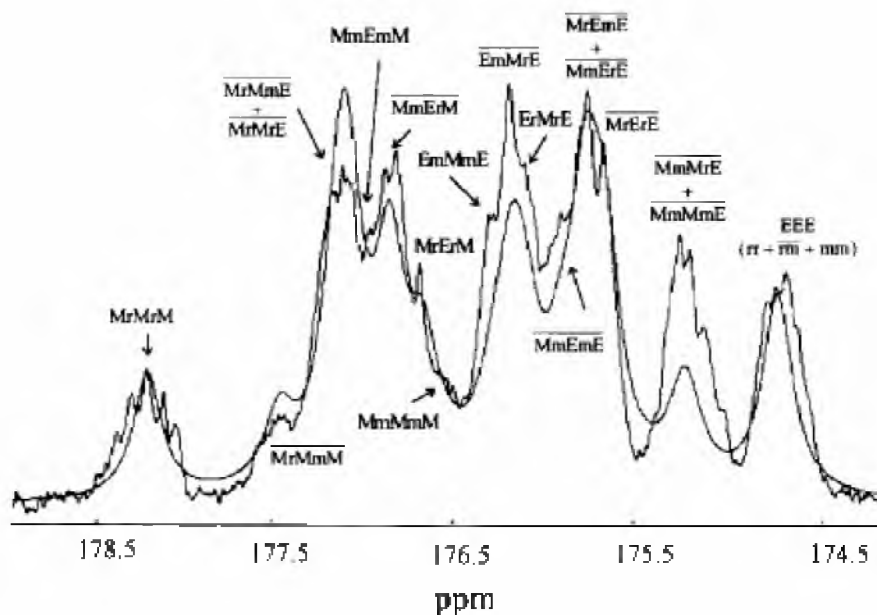
Brar i Gandhi [148] poddali analizie widma 75,5 MHz ^{13}C oraz widma dwuwymiarowe kopolimeru akrylanu 9-etylo-3-hydroksokarbazolu i metakrylonitrylu. Analiza widm 75,5 MHz ^{13}C NMR (Rysunek 2.30) oraz widma dwuwymiarowe pozwoliły na przypisanie sygnałom węgla $\alpha\text{-CH}_3$ jednostek metakrylonitrylu triad kompozycyjno-konfiguracyjnych, sygnałom węgla metinowych jednostek akrylanu 9-etylo-3-hydroksokarbazolu triad kompozycyjnych. Natomiast sygnałom węgla $\beta\text{-CH}_2$ przypisano tetrady kompozycyjne [148].



Rysunek 2.30 Widmo 75,5 MHz ^{13}C NMR kopolimeru akrylanu 9-etylo-3-hydroksometylokarbazolu i metakrylonitrylu zarejestrowane w CDCl_3 w 25 °C [148]

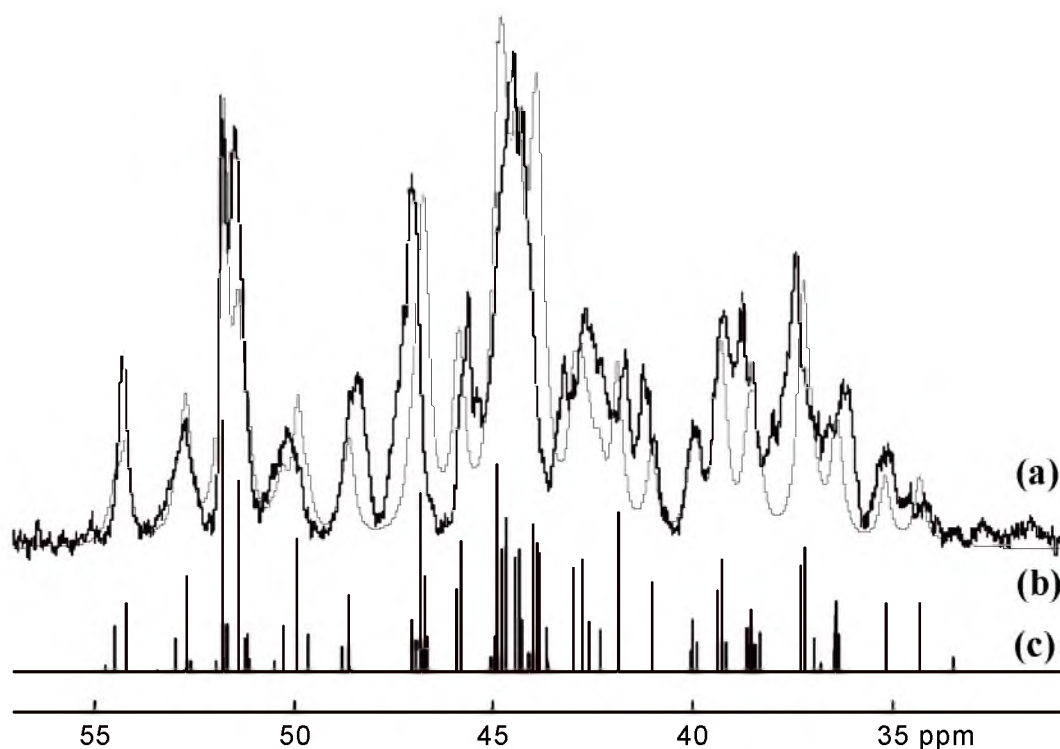
Pod względem analizy mikrostrukturalnej bardzo interesujący wydaje się szereg kopolimerów metakrylanu metylu z kolejnymi akrylanami. Poli(metakrylan metylu) jest układem dokładnie przebadanym, dlatego istnieje możliwość wykorzystania tych informacji do badań jego kopolimerów. Pierwszym w szeregu jest kopolimer metakrylanu metylu i akrylanu metylu. Widma 150 Hz ^{13}C NMR [53] próbek tego kopolimeru o różnym składzie pozwoliły na analizę sygnału $\alpha\text{-CH}_3$ jednostek metakrylanowych, przypisując im triady konfiguracyjne. Zastosowanie techniki DEPT pozwoliło na przypisanie triad kompozycyjnych sygnałom zakresu metinowego, oraz tetrad kompozycyjnych sygnałom węgla $\beta\text{-CH}_2$. Autorzy [53] nie podjęli się jednak analizy sygnału karbonyłowego. Kopolimer metakrylanu metylu i akrylanu etylu wydaje się układem najbardziej dokładnie przebadanym. Analiza tego kopolimeru różni się od pozostałych ze względu na zastosowaną metodę. Autorzy [62, 149] analizując widma 100 MHz ^{13}C NMR próbek tego kopolimeru dokonali przypisania linii sygnału karbonyłowego na poziomie triad kompozycyjno-konfiguracyjnych [62]. Przypisanie triad zweryfikowali poprzez symulacje obszaru karbonyłowego widma wykorzystując

statystykę Bernoulliego-Markowa oraz obliczenia inkrementalne do określenia przesunięć konkretnych sekwencji (Rysunek 2.31).



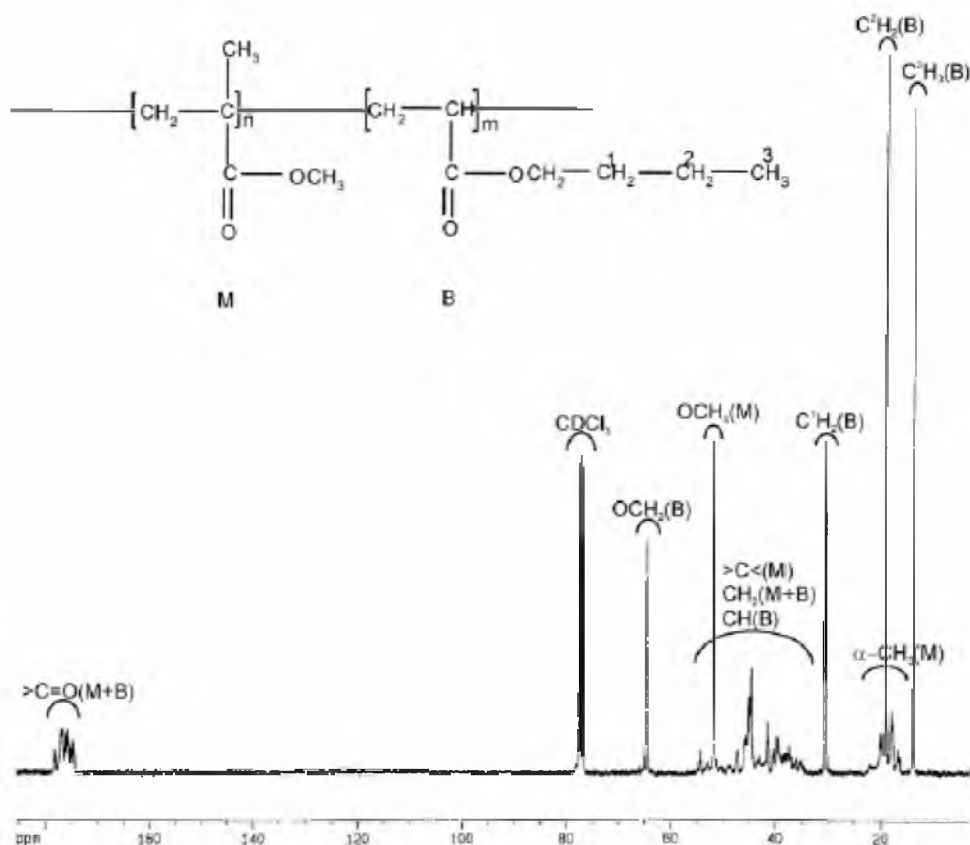
Rysunek 2.31 Symulowany obszar karbonylowy z przypisaniem triad kopozycyjno-konfiguracyjnych poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu etylu)] nałożony na eksperymentalne widmo ^{13}C NMR[62]

Analizę swoją zweryfikowali dokonując przypisania linii obszaru węgli $\beta\text{-CH}_2$ (otrzymanego przy zastosowaniu techniki DEPT) na poziomie tetrad kopozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 2.32) [149]. Tutaj również zastosowano symulacje widma w celu weryfikacji przypisania linii.



Rysunek 2.32 Symulowany obszar β -CH₂ widma ^{13}C NMR poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu etylu)], widmo eksperymentalne (a), widmo symulowane (b), widmo kreskowe (c) [149]

W przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanów propylu w literaturze nie spotyka się publikacji tak dokładnie opisujących ten kopolimer jak w powyższych przypadkach. Następnym kopolimerem w tym szeregu homologicznym jest poli[(metakrylan metylu)-*ko*-(akrylan *n*-butylu)], który był już obiektem wielu badań. Na uwagę zasługuje analiza widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek tego kopolimeru, w której autorzy [45] wykorzystali rozszczepienia sygnału węgla karbonylowego i dokonali przypisania na poziomie triad kompozycyjnych. W pracy przedstawiona jest również analiza sygnałów protonów grupy metoksylovej jednostki metakrylanu metylu i protonów grupy $-\text{OCH}_2-$ jednostek akrylanu *n*-butylu widm 400 MHz ^1H NMR. W publikacji dotyczącej kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu Brar i inni [150] analizując widma 75 MHz ^{13}C NMR (Rysunek 2.33) próbek tego kopolimeru przypisali liniom sygnału α -CH₃ triady i niektóre pentady kompozycyjne; a wykorzystując techniki dwuwymiarowe przypisali liniom sygnału metinowego triady i niektóre pentady.



Rysunek 2.33 Widmo 75 MHz ¹³C NMR poli[(metakrylanu metylu)-ko-(akrylanu *n*-butyłu)] zarejestrowane w CDCl₃ w temperaturze 25 °C [150]

Dokonano również analizy sygnału β-CH₂ na poziomie tetrad kompozycyjnych i niektórych tetrad kompozycyjno-konfiguracyjnych, analizę sygnału karbonylowego na poziomie triad i kilku pentad kompozycyjno-konfiguracyjnych. Pozostałe kopolimery tego szeregu, podobnie jak w przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu propylu, nie zostały przeanalizowane mikrostrukturalnie lub badania opierały się na wykorzystaniu spektrometrów niższej częstotliwości, co uniemożliwiało obserwację dalszych rozszczepień i przypisanie sekwencji dłuższych niż triady kompozycyjne.

Kopolimery metakrylanu metylu z akrylanami alkilowymi charakteryzują się szerokim zakresem zastosowań ze względu na możliwość otrzymywania produktów o określonych właściwościach fizykochemicznych. Możliwość przewidywania właściwości kopolimeru wymaga dokładnego określenia mikrostruktury. Spektroskopia ¹³C NMR, wspomagana innymi technikami, jest najlepszym narzędziem do badań mikrostrukturalnych. Sygnały węgla karbonylowego i węgla metylenowego głównego łańcucha są najbardziej interesującym źródłem informacji ze względu na fakt występowania w każdej akrylowej jednostce monomerycznej. Rozszczepienia sygnałów węgla karbonylowego dostarczają informacji na

temat sekwencji nieparzystych, natomiast sygnały węgla β -CH₂ komplementarnych informacji na temat sekwencji parzystych. Mikrostruktura kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanami alkilowymi została zbadana w różnym stopniu. Na uwagę zasługują badania mikrostruktury kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem etylu [62,149]. W tym przypadku zastosowana metoda określenia mikrostruktury oparta na symulacji widma dała bardzo dobre rezultaty [62,149]. Metodę tę można wykorzystać do analizy innych kopolimerów. Ciekawym obiektem badań wydają się kopolimery: metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu i metakrylanu metylu z akrylanem *tert*-butylu. W przypadku kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu dotychczasowe badania polegały na przypisaniu zaledwie triad kompozycyjnych dla kilku sygnałów [45,150], dla kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *tert*-butylu nie spotyka się publikacji dotyczących mikrostruktury. Przeprowadzanie dokładnej analizy mikrostrukturalnej kopolimeru wymaga uzyskania danych dotyczących odpowiednich homopolimerów. Mikrostruktura poli(metakrylanu metylu) została dokładnie opisana w literaturze (punkt 2.9.1), w przypadku poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(akrylanu *tert*-butylu) wymagana jest jednak dokładniejsza analiza, ze względu na niewystarczające dane dostępne w literaturze. W przypadku poli(akrylanów butylowych) w obszarze karbonylowym obserwujemy więcej rozszczepień niż jest to zauważalne dla poli(akrylanu metylu) czy poli(akrylanu etylu) gdzie obserwujemy praktycznie jedną linię. Analiza kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem metylu i metakrylanu metylu z akrylanem etylu wykazała, że na widmach ¹³C NMR w obszarze karbonylowym efekty konfiguracyjne obserwowane są jedynie dla jednostek metakrylanu metylu natomiast dla jednostek odpowiednich akrylanów (metylu czy etylu) obserwujemy jedynie efekty kompozycyjne. Brar i inni [150] stwierdzili na podstawie jedynie dość powierzchownej analizy widm 75 MHz ¹³C NMR, że podobną sytuację obserwujemy dla kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *n*-butylu. Analiza tego kopolimeru oparta na symulacji widma powinna jednoznacznie dać odpowiedź na pytanie czy wzrost ilości atomów węgla w łańcuchu bocznym jednostek akrylowych ma wpływ na możliwość obserwowania efektów konfiguracyjnych tych jednostek. W przypadku kopolimeru metakrylanu metylu z akrylanem *tert*-butylu, ciekawym wydaje się określenie wpływu grupy *tert*-butylowej na możliwość obserwowania efektów konfiguracyjnych oraz porównanie ich z wpływem grupy *n*-butylowej.

3. CEL PRACY

Celem mojej pracy jest analiza mikrostruktury kopolimeru metakrylanu metylu i wybranych akrylanów butylu przy pomocy spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. W zakres mojej pracy wchodzi również synteza próbek kopolimerów i odpowiednich homopolimerów.

Do analizy mikrostruktury przy pomocy NMR nadają się kopolimery, które spełniają następujące warunki:

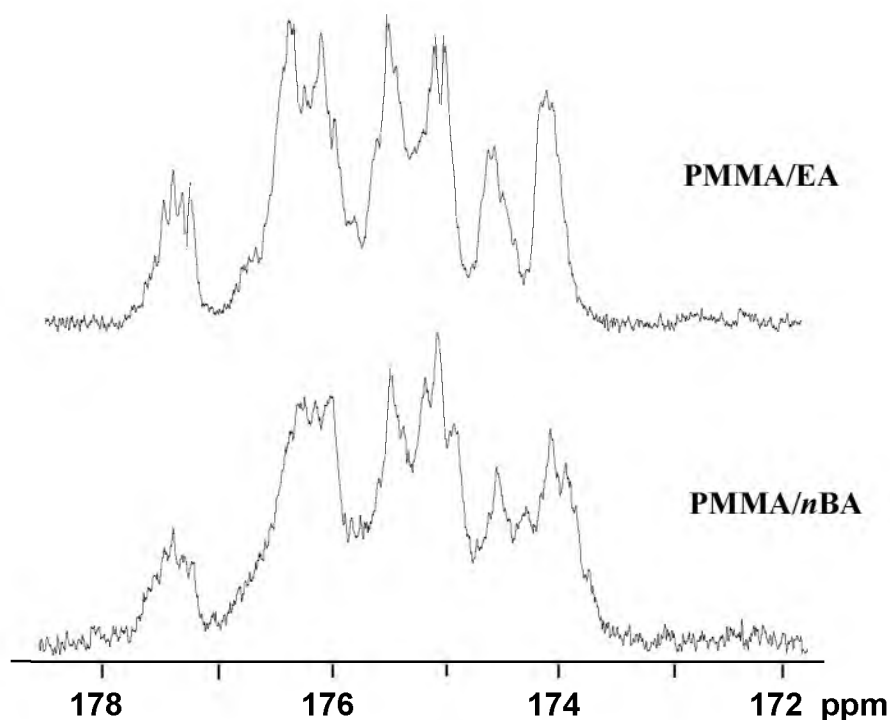
1. Różnice mikrostrukturalne w łańcuchu analizowanego kopolimeru powinny dawać możliwie największe rozdzielenie sygnałów w jego widmie NMR.
2. Mikrostruktura odpowiednich homopolimerów powinna być znana lub możliwa do określenia.

W mojej pracy pragnę wykorzystać metodę polegającą na zaproponowaniu przypisania linii odpowiednim sekwencjom konfiguracyjno-kompozycyjnym na podstawie modelu oddziaływań jednostek sąsiednich a następnie na symulacji widma, która pozwala dokonać weryfikacji tego przypisania. Metodę tę stosowano już wcześniej np. do analizy poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu etylu)], PMMA/EA [62].

Do analizy wybrano poli[(metakrylan metylu)-*ko*-(akrylan *n*-butylu)], PMMA/*n*BA. Kopolimer ten był już wcześniej badany, ale nie przeprowadzono dotąd jego pełnej analizy mikrostrukturalnej. Również w ostatniej publikacji na ten temat z roku 2005 [150] przy analizie tego układu założono, że jednostki akrylanu *n*-butylu nie wnoszą zróżnicowania konfiguracyjnego. Nasze wstępne obserwacje wskazują jednak, że akrylan *n*-butylu też wprowadza zróżnicowanie konfiguracyjne, dlatego badania mikrostrukturalne tego układu muszą uwzględnić efekty konfiguracyjne obu komonomerów, a nie tylko jednego, jak to miało miejsce w przypadku PMMA/EA. Rysunek 1 przedstawia porównanie obszarów karbonylowych widma PMMA/EA, z obszarem karbonylowym PMMA/*n*BA i pokazuje, że widma te są w dużym stopniu analogiczne ale sygnały przy ok. 174 ppm pochodzące od sekwencji akrylowych są w przypadku PMMA/*n*BA zdecydowanie lepiej rozdzielone. Badania kopolimeru będą poprzedzone analizą mikrostruktury homopolimeru akrylanu *n*-butylu, natomiast drugi homopolimer, poli(metakrylan metylu) został już dokładnie przebadany i można wykorzystać jego dane mikrostrukturalne dostępne w literaturze [63].

Na podstawie informacji uzyskanych z analizy mikrostrukturalnej poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(metakrylanu metylu) zostanie przeprowadzona analiza mikrostrukturalna sygnału karbonylowego poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)] pozwalającą

przypisać odpowiednie sekwencje kompozycyjno-konfiguracyjne a uzyskane wyniki zostaną zweryfikowane poprzez symulacje widma.



Rysunek 3.1 Porównanie obszarów karbonylowych widm poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu etylu)], PMMA/EA i poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)], PMMA/*n*BA

Przydatność zastosowanej procedury charakteryzowania mikrostruktury zostanie zweryfikowana dla podobnego układu, poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)], PMMA/*t*BA. W tym przypadku zostanie zastosowany podobny tok postępowania jak w przypadku PMMA/*n*BA.

Uzyskane informacje dotyczące rozkładu nieparzystych sekwencji poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)] i poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)] zostaną zweryfikowane przez analizę mikrostrukturalną rozszczepień sygnału β -CH₂, na którym obserwujemy sekwencje parzyste.

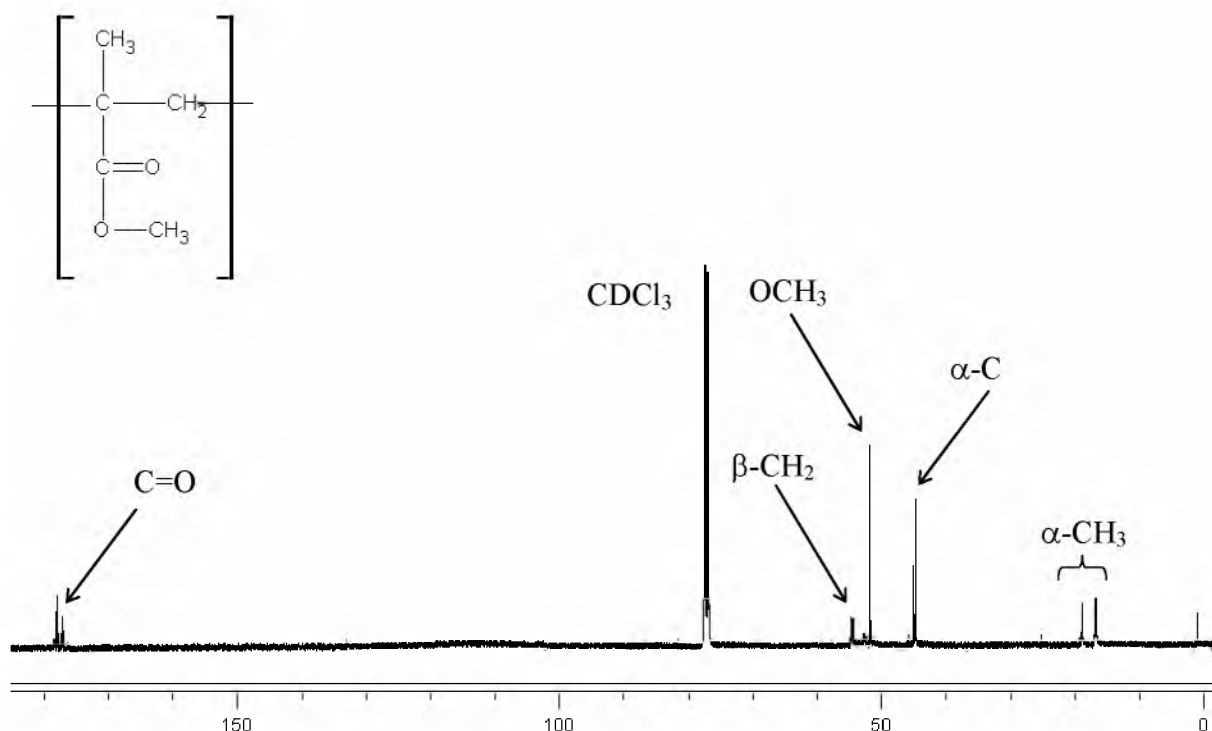
4. CZĘŚĆ BADAWCZA

Analiza mikrostrukturalna kopolimerów wymaga wielu danych, które można uzyskać z widm ^1H i ^{13}C NMR, przy czym wiele istotnych informacji, potrzebne do analizy kopolimerów, można uzyskać z widm odpowiednich homopolimerów. W przypadku badanych w tej pracy poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)] oraz poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)] analizę należy więc rozpocząć od badań mikrostrukturalnych widm odpowiednich homopolimerów: poli(metakrylanu metylu), poli(akrylanu *n*-butylu) i poli(akrylanu *tert*-butylu).

4.1 Badania mikrostrukturalne modelowego homopolimeru, poli(metakrylanu metylu), PMMA

Spośród trzech wymienionych wyżej homopolimerów jako pierwszy wybrano poli(metakrylan metylu), PMMA. Jednym z głównych powodów był fakt, że polimer ten jest najczęściej badanym polimerem akrylowym, co umożliwia pozyskanie z danych literaturowych wielu informacji o mikrostrukturze oraz umożliwia weryfikację metod zastosowanych do analizy innych polimerów.

W niniejszej pracy przedmiotem analizy mikrostrukturalnej była próbka PMMA, którą otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Polimeryzacja rodnikowa daje PMMA o dominującej strukturze syndiotaktycznej. Zarejestrowano dla niej widma 100 MHz ^{13}C NMR w deuterowanym chloroformie, benzenie i acetonie. Analiza widm tego homopolimeru w CDCl_3 została już dokładnie przeprowadzona [122] i opisana w części literaturowej pracy. Ponieważ przedmiotem przedstawionych badań będą widma kopolimerów i homopolimerów zarejestrowane w deuterowanym benzenie i acetonie, to konieczna jest również weryfikacja danych spektralnych dla widm PMMA zarejestrowanych w tych rozpuszczalnikach. Na widmie 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowanego w CDCl_3 w temperaturze 40 °C, można wyróżnić sygnały kilku typów węgli, występujące w charakterystycznych zakresach przesunięć chemicznych (Rysunek 4.1):

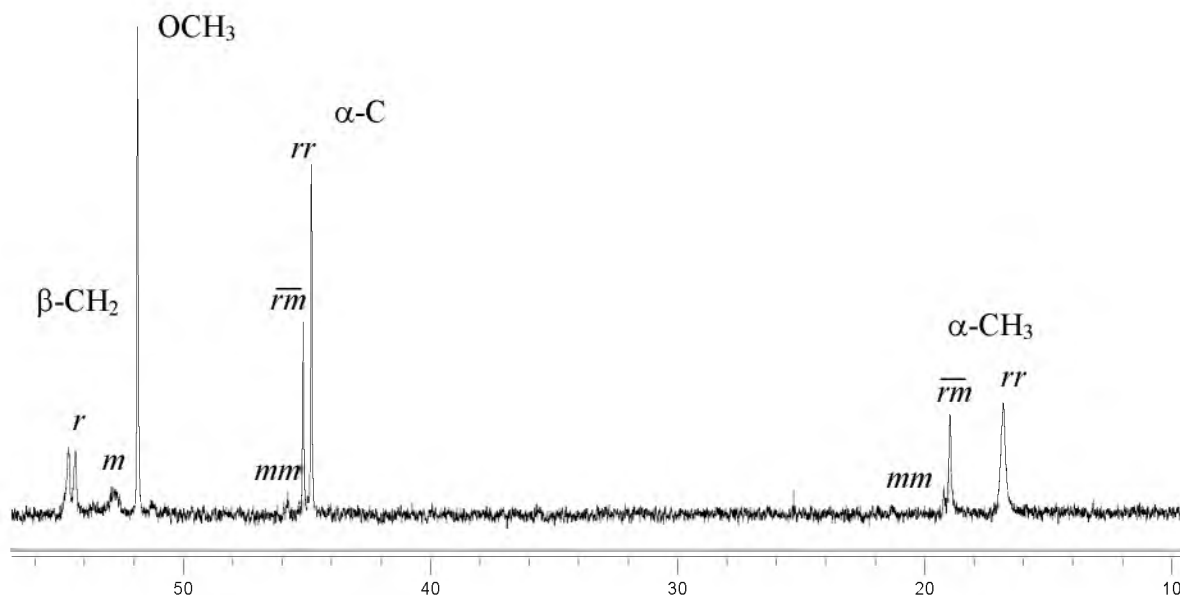


Rysunek 4.1 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C

Węgłe metylowe przy czwartorzędowym atomie węgla w głównym szkielecie polimerowym mają przesunięcia chemiczne w zakresie pomiędzy 15,0 a 23,0 ppm. Sygnały węgla czwartorzędowych głównego łańcucha, tzw. węgla α , znajdują się między 44,5 a 45,6 ppm. Węgłe grupy estrowej $-\text{OCH}_3$ występują na widmie jako pojedyncza linia przy 51,8 ppm. W zakresie od 52,0 do 55,0 ppm obserwujemy sygnały tzw. węgla $\beta\text{-CH}_2$ z głównego łańcucha. Sygnały węgla karbonylowych obserwujemy w zakresie 176,0-179,0 ppm. Przypisania sygnałów są zgodne z danymi literaturowymi [151].

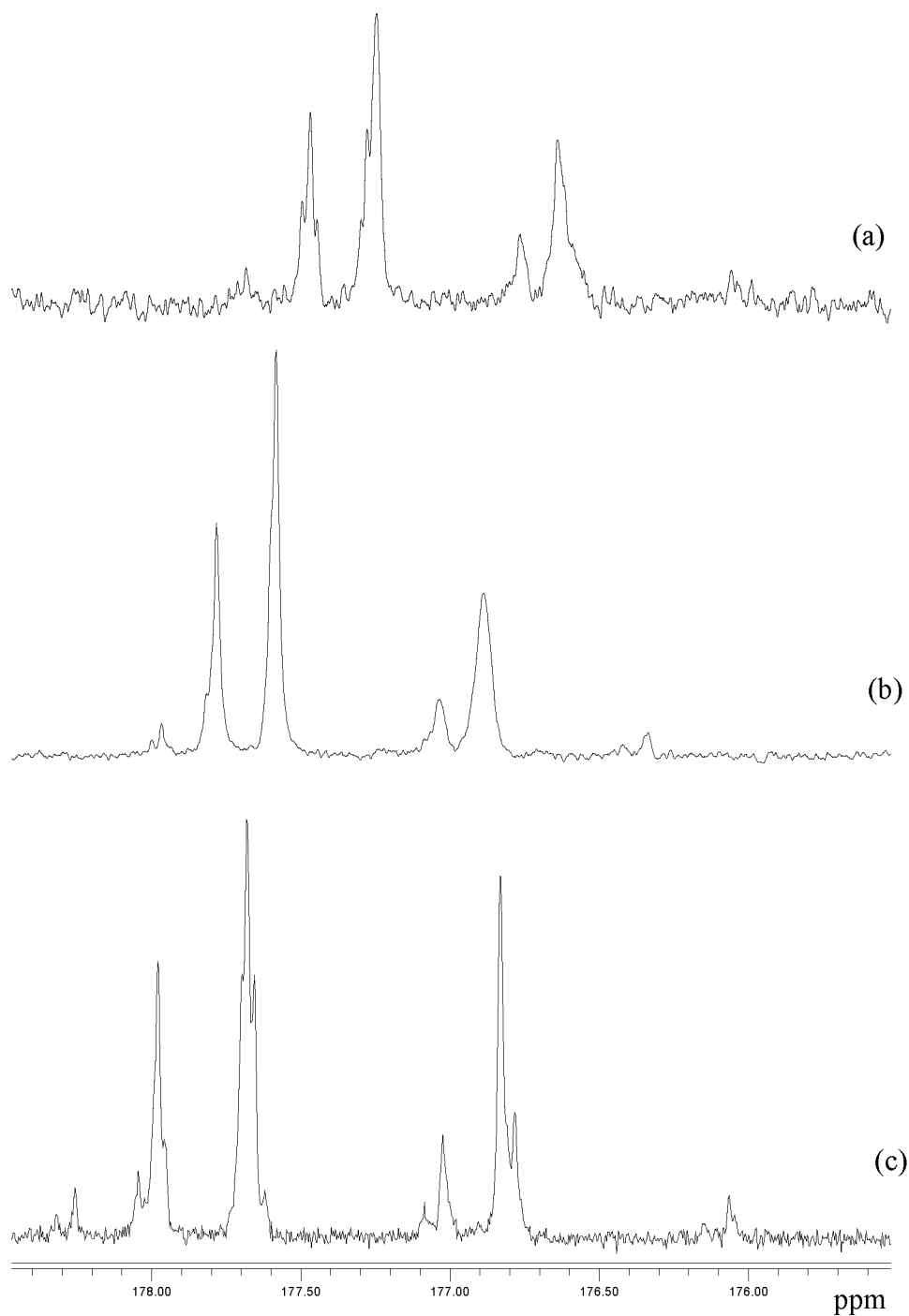
Węgłe metylenowe $\beta\text{-CH}_2$, których sygnały występują w zakresie 52,0-55,00 ppm, pozwalają oznaczyć sekwencje parzyste. Za ich pomocą można obserwować i przypisać diady, tetrazy [88] i heksady [121] w naszym przypadku widoczne są rozszczepienia na poziomie tetrad. W zakresie 15,0-23,0 ppm obserwujemy rozszczepienia sygnałów węgla metylowych pozwalające zaobserwować triady [152], podobnie jak w przypadku rozszczepień sygnałów węgla czwartorzędowych występujących w zakresie 44,5-45,6 ppm [151]. W przypadku węgla grupy metoksyowej $-\text{OCH}_3$ nie obserwuje się rozszczepień lub rozszczepienia te są mało widoczne. W zarejestrowanym przez nas widmie można

zaobserwować pojedynczy sygnał przy 51,8 ppm. Zakres alifatyczny widma PMMA przedstawiono na rysunku 4.2.



Rysunek 4.2 Zakres alifatyczny widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowany w CDCl_3 w temperaturze 40 °C

W zakresie od 176 do 179 ppm występują najbardziej interesujące nas sygnały węgla karbonylowych. Przydatność tych węgli do analizy mikrostrukturalnej spowodowana jest tym, że sygnały te obok sygnałów $\beta\text{-CH}_2$, występują we wszystkich polimerach i kopolimerach akrylowych. Jednak w odróżnieniu od sygnałów $\beta\text{-CH}_2$ występują one w zakresach zdecydowanie odsuniętych od innych sygnałów, co ułatwia ich analizę. Na rysunku 4.3a przedstawiono zakres karbonylowy widma ^{13}C NMR PMMA zarejestrowany w CDCl_3 . Na rysunkach 4.3b i 4.3c przedstawiono zakresy karbonylowe zarejestrowane odpowiednio w deuterowanym acetonie i benzenie.



Rysunek 4.3 Zakres karbonyłowy widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowany w: CDCl_3 w temperaturze 40 °C (a), CD_3COCD_3 w temperaturze 30 °C (b), C_6D_6 w temperaturze 40 °C (c)

Wpływ rozpuszczalnika jest widoczny przede wszystkim w różnicach przesunięć poszczególnych sekwencji, ale również w ilości rozszczepień. W deuterowanym benzenie (Rysunek 4.3c) obserwujemy najlepszą rozdzielczość i w efekcie najlepiej rozdzielone linie.

W przypadku PMMA szeroki zakres rozszczepień tych sygnałów, ok. 2,6 ppm, pozwolił przypisać sekwencje na poziomie pentad i heptad oraz wykonać symulacje sygnału karbonylowego zarejestrowanego w CDCl_3 [63]. Dlatego pierwszym krokiem będzie analiza obszaru karbonylowego zarejestrowanego w pozostałych rozpuszczalnikach oraz dokonanie symulacji tych widm w celu weryfikacji przypisania.

Podstawą przypisania sygnałom widma sekwencji konfiguracyjnych jest obliczenie rozkładu sekwencji konfiguracyjnych z zastosowaniem statystyki Bernoulliego lub Markowa pierwszego rzędu. Do obliczeń potrzebne są dane, które w przypadku PMMA można uzyskać z integracji dobrze rozdzielonych sygnałów odpowiadającym triadom: rr , \overline{rm} i mm . Otrzymany skład stereochemiczny homopolimeru: $P(rr) = 0,64$, $P(\overline{rm}) = 0,34$, $P(mm) = 0,02$ został zweryfikowany poprzez integrację trzech sygnałów odpowiadających węglom czwartorzędowym $\alpha\text{-C}$ (44,5-45,4 ppm) i grupom metylowym (15,0-23,0 ppm); przypisania dokonano na podstawie danych literaturowych [124,153]. Wykorzystując relacje pomiędzy sekwencjami różnej długości, obowiązujące dla rozkładu Bernoulliego, obliczono prawdopodobieństwa występowania diad:

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,19$$

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,81$$

Korzystając z otrzymanych wyżej prawdopodobieństw obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad (Tabela 4.1) i heptad (Tabela A1 zamieszczona w aneksie) według statystyki Bernoulliego. Do obliczenia rozkładu pentad (Tabela 4.1) i heptad (Tabela A1 zamieszczona w aneksie) według statystyki Markowa pierwszego rzędu, określono prawdopodobieństwa warunkowe (korzystając z warunków normalizacyjnych):

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} = 0,2098 \qquad P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,7902$$

$$P(m/r) = \frac{P(rm)}{P(m)} = 0,8947 \qquad P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,1053$$

Tabela 4.1 Rozkład triad i pentad syndiotaktycznego PMMA według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

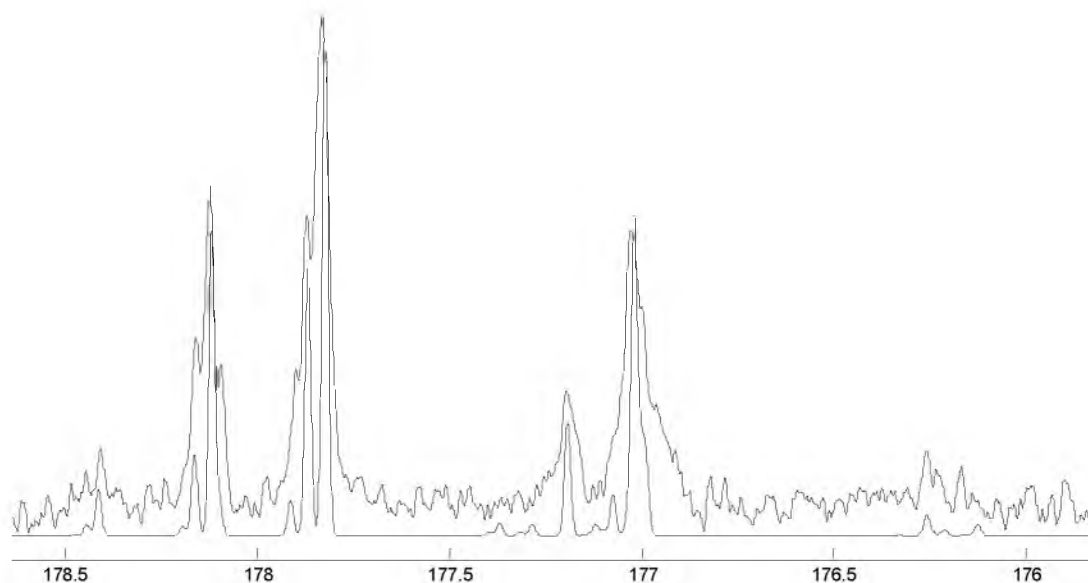
Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	<i>mm</i>	0,036	0,020
	<i>mr</i>	0,308	0,340
	<i>rr</i>	0,656	0,640
Pentady	<i>mmmm</i>	0,001	0,001
	<i>mmmr</i>	0,011	0,004
	<i>rmmr</i>	0,023	0,016
	<i>mmrm</i>	0,011	0,007
	<i>mmrr</i>	0,047	0,028
	<i>rmrm</i>	0,047	0,064
	<i>rmrr</i>	0,202	0,240
	<i>mrrm</i>	0,023	0,028
	<i>rrrm</i>	0,202	0,212
	<i>rrrr</i>	0,430	0,399

Przesunięcia chemiczne obliczono wykorzystując obliczenia inkrementalne. Wartość δ_0 przyjęto jako środek obszaru karbonylowego, który wynosił 177,17 ppm, tak jak w publikacji [63]. Dla otrzymanego widma zastosowano wartości inkrementów α , β i γ z publikacji [63]. W tabeli 4.2 zestawiono wszystkie wartości stosowanych inkrementów:

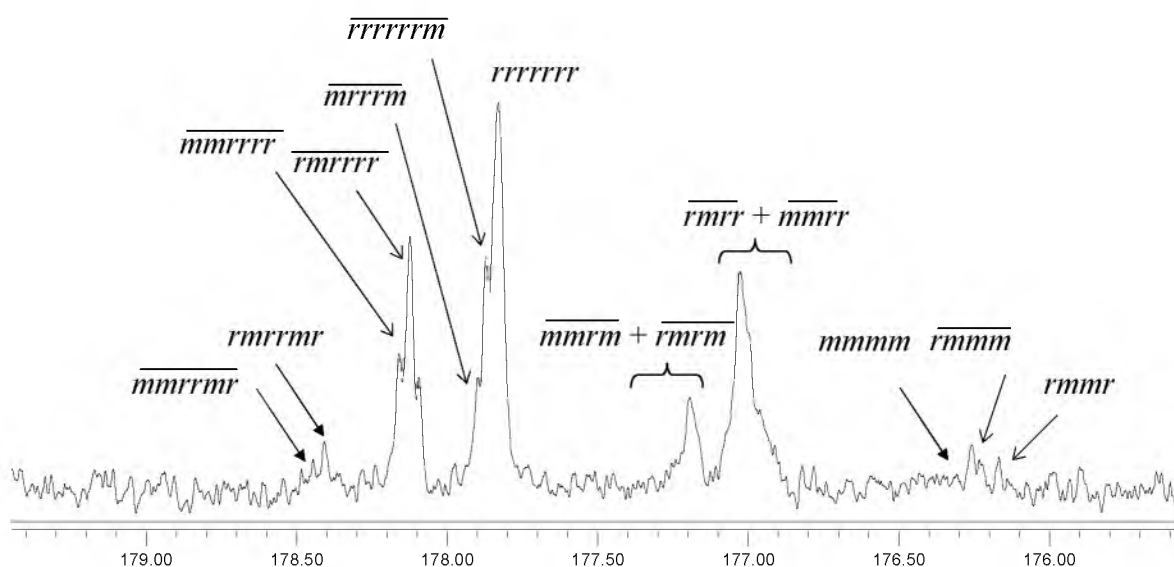
Tabela 4.2 Wartości inkrementów α , β i γ (w ppm) dla PMMA [63]

δ_0	177,17
α_r	0,477
α_m	-0,477
β_{mm}	0,065
β_{mr}	-0,050
β_{rr}	-0,145
β_{rm}	0,150
γ_{mmm}	0,015
γ_{mmr}	-0,010
γ_{rmm}	0,025
γ_{rrr}	-0,005
γ_{rrm}	0,040
γ_{rmr}	-0,005

Wartości inkrementów (Tabela 4.2) pozwoliły obliczyć przesunięcia chemiczne wszystkich heptad. Do symulacji widma sygnału karbonylowego PMMA wykorzystano rozkład sekwencji na poziomie heptad (Tabela A1 zamieszczona w aneksie) obliczony dla statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu. Na rysunku 4.4 przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego PMMA zarejestrowanego w CDCl_3 z widmem symulowanym dla rozkładu Markowa pierwszego rzędu [63]. Dla widma symulowanego założono szerokość połówkową 5 Hz [63] w celu dopasowania widma symulowanego do eksperymentalnego. Na rysunku 4.5 przedstawiono widmo sygnału karbonylowego PMMA z przypisanymi heptadami i pentadami. Przypisanie zostało zweryfikowane przez symulacje i dane literaturowe [63].



Rysunek 4.4 Widmo sygnału karbonylowego PMMA symulowane na poziomie heptad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 5 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym



Rysunek 4.5 Przypisanie pentad i heptad sygnałom karbonylowym widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowanego w CDCl_3

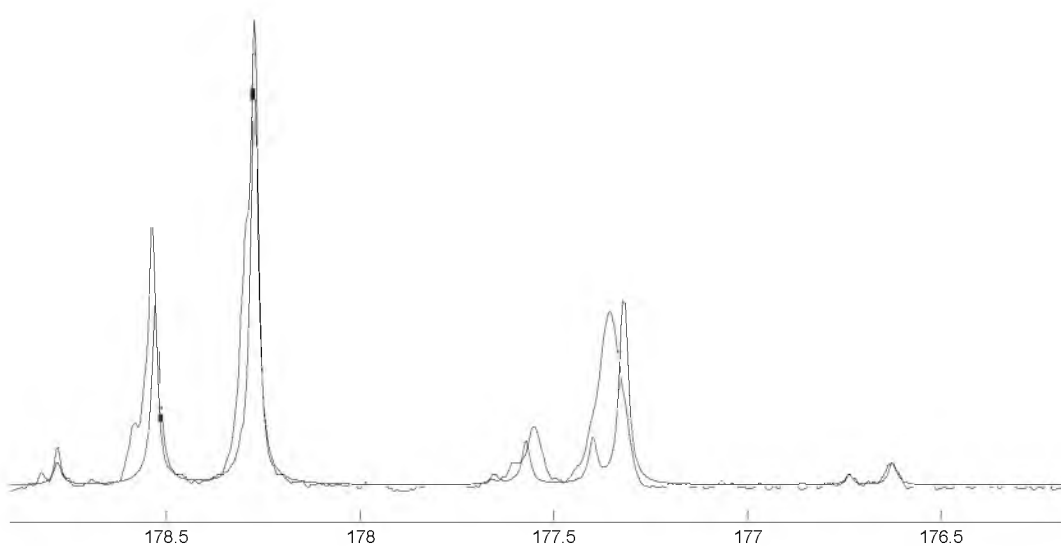
Dla obszaru karbonylowego widma ^{13}C NMR PMMA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie, należy dokonać ponownej symulacji ze względu na różnice w przesunięciach chemicznych, jakie widoczne są pomiędzy widmem zarejestrowanym w CDCl_3 . Wartość δ_0

przyjęto jako środek obszaru karbonylowego, który wynosił 177,45 ppm. Na podstawie wcześniej obliczonego rozkładu sekwencji na poziomie pentad (Tabela 4.1) przypisano obszary, co pozwoliło określić wartości inkrementów α . Wartości inkrementów β określono przypisując odpowiednie pentady w obrębie danej triady i korzystając z wcześniej obliczonych inkrementów α . W przypisaniu wykorzystano przypisania dokonane w CDCl_3 . Wyznaczone wartości odpowiednich inkrementów przedstawiono w tabeli 4.3

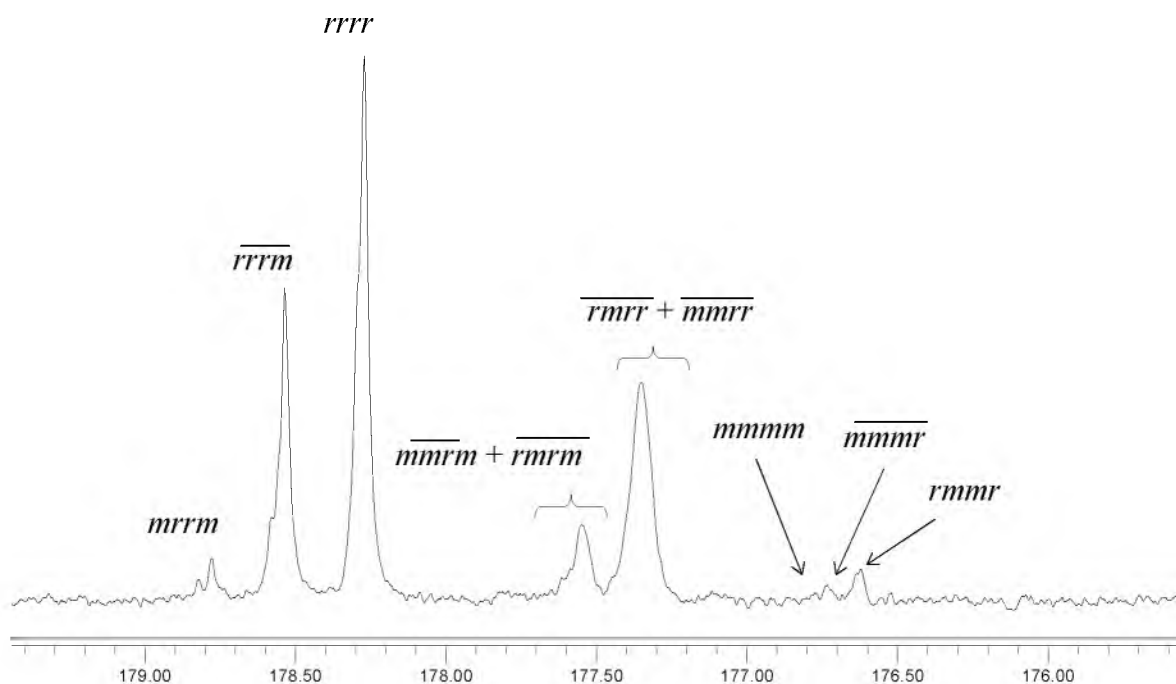
Tabela 4.3 Wartości inkrementów (w ppm) dla PMMA w CD_3COCD_3

δ_0	177,45
α_r	0,538
α_m	-0,538
β_{mm}	0,076
β_{mr}	-0,003
β_{rr}	-0,126
β_{rm}	0,126

Wartości inkrementów (Tabela 4.3) pozwoliły obliczyć przesunięcia chemiczne pentad. Do symulacji obszaru karbonylowego wykorzystano rozkład pentad obliczony według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu (Tabela 4.1). Na rysunku 4.6 przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego PMMA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie z widmem symulowanym dla rozkładu Markowa pierwszego rzędu. Dla widma symulowanego założono szerokość połówkową 5 Hz [63] w celu dopasowania widma symulowanego do eksperymentalnego. Na rysunku 4.7 przedstawiono widmo sygnału karbonylowego PMMA z przypisanymi pentadami, przypisanie zostało zweryfikowane przez symulację. Przypisanie na poziomie pentad jest wystarczające, dlatego że celem pracy jest analiza sygnału karbonylowego kopolimeru. Do określenia przesunięć chemicznych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych wystarczają wartości β inkrementów homopolimeru.



Rysunek 4.6 Widmo sygnału karbonylowego PMMA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 5 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym zarejestrowanym CD_3COCD_3



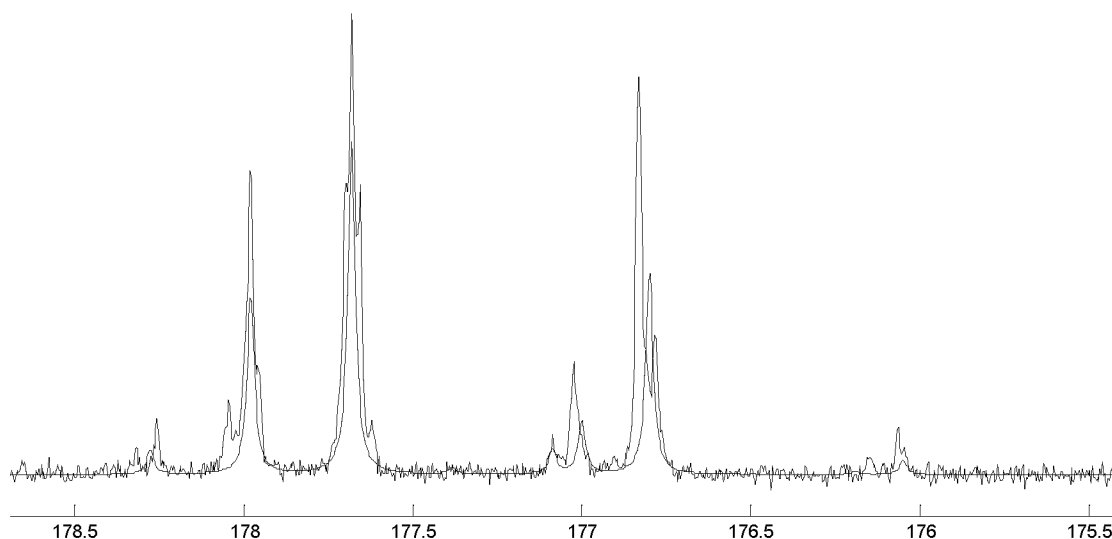
Rysunek 4.7 Zakres karbonylowy widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowany w CD_3COCD_3 z przypisanymi pentadami

W analogiczny sposób dokonano symulacji obszaru karbonylowego widma 100 MHz PMMA zarejestrowanego w deuterowanym benzenie. W tabeli 4.4 przedstawiono wartości

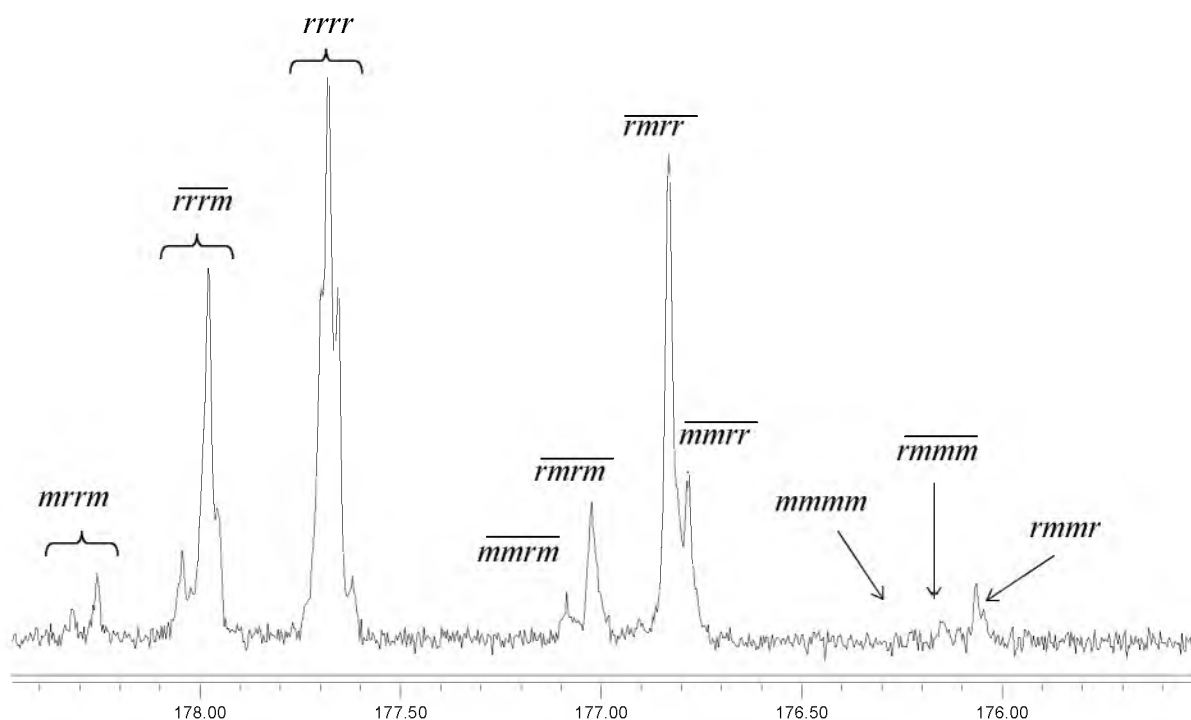
inkrementów potrzebnych do określenia przesunięć chemicznych pentad. Na rysunku 4.8 przedstawiono zestawienie widma eksperymentalnego PMMA zarejestrowanego w deuterowanym benzenie z widmem symulowanym dla rozkładu Markowa pierwszego rzędu. Dla widma symulowanego założono szerokość połówkową 5 Hz [63] w celu dopasowania widma symulowanego do eksperymentalnego. Na rysunku 4.9 przedstawiono widmo sygnału karbonylowego PMMA z przypisanymi pentadami, przypisanie zostało zweryfikowane przez symulację.

Tabela 4.4 Wartości inkrementów (w ppm) dla PMMA w C₆D₆

δ_0	177,1
α_r	0,439
α_m	-0,439
β_{mm}	0,135
β_{mr}	-0,166
β_{rr}	-0,149
β_{rm}	0,149



Rysunek 4.8 Widmo sygnału karbonylowego PMMA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 5 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym zarejestrowanym w C₆D₆

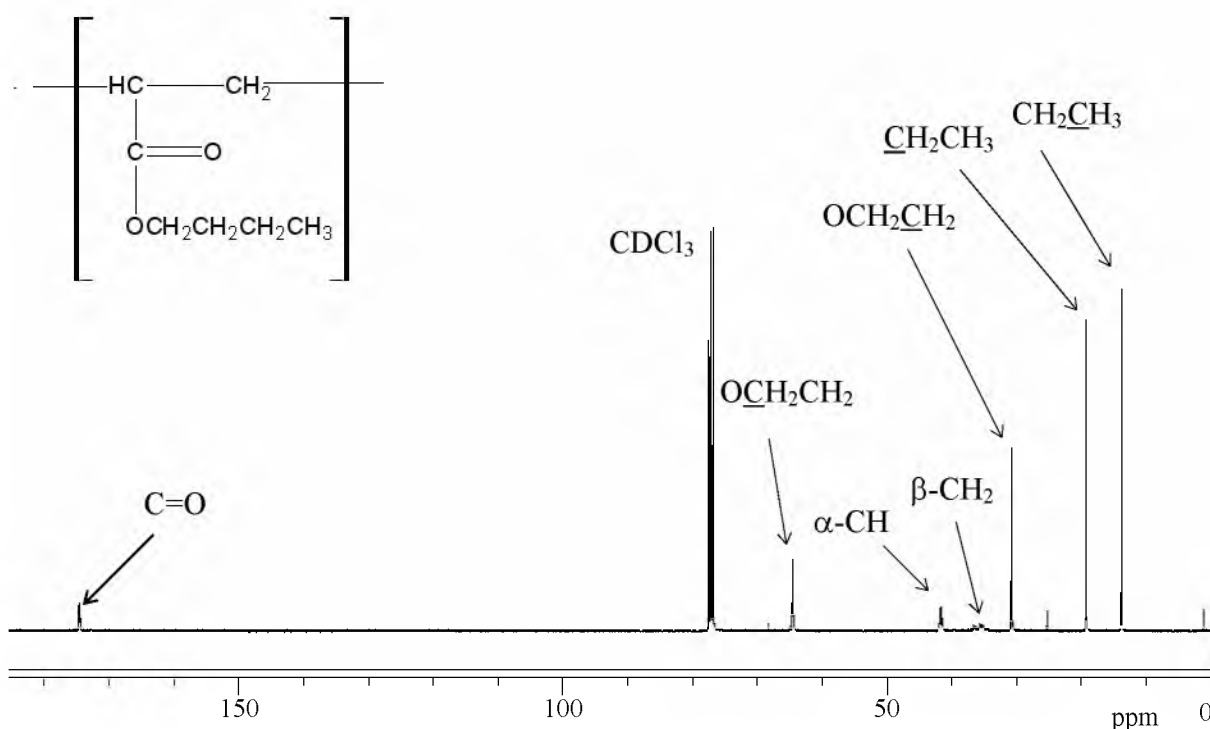


Rysunek 4.9 Zakres karbonyłowy widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA zarejestrowany w C_6D_6 z przypisanymi pentadami

Obszary karbonyłowe widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowane w CDCl_3 (Rysunek 4.5) i deuterowanym acetonie (Rysunek 4.7) posiadają podobny stopień rozszczepień. W przypadku deuterowanego benzenu (Rysunek 4.9) stopień rozszczepień jest większy, przede wszystkim widoczne są cztery pentady mieszane: $mmrm$, $rmrm$, $rmrr$ i $mmrr$. Różnice te jednoznacznie wykazują, że zastosowanie wielu rozpuszczalników umożliwia zaobserwowanie różnego stopnia rozszczepienia, co umożliwia wybranie najbardziej optymalnego widma do analizy mikrostrukturalnej.

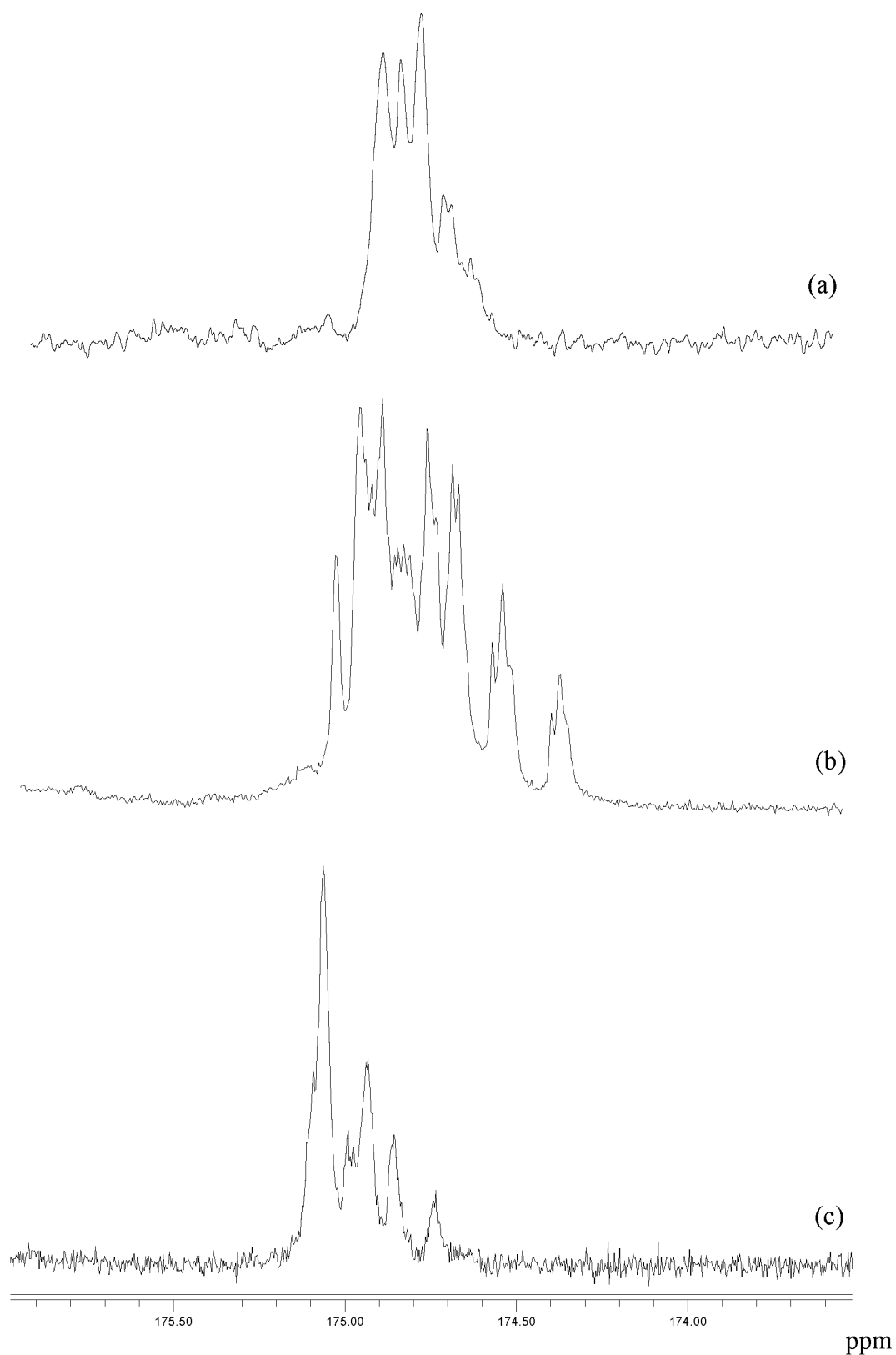
4.2 Badania mikrostrukturalne poli(akrylanu *n*-butylu), *PnBA*

Próbkę poli(akrylanu *n*-butylu), *PnBA*, otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej w analogiczny sposób jak uzyskano wcześniej próbkę PMMA. Otrzymana próbka powinna więc posiadać budowę o dominującej strukturze syndiotaktycznej. Na widmie 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanym w CDCl_3 w temperaturze 40 °C obserwujemy trzy sygnały, które są singletami: CH_3CH_2 – 13,80 ppm, CH_3CH_2 – 19,25 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ – 30,82 ppm. Pozostałe sygnały wykazują rozszczepienia mikrostrukturalne występujące w następujących przedziałach: $\beta\text{-CH}_2$ 34,0-37,0 ppm, $\alpha\text{-CH}$ 41,0-42,0 ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 64,0-65,2 ppm, C=O 174,2-174 (Rysunek 4.10) [131].



Rysunek 4.10 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR *PnBA* zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C

Na sygnałach $\beta\text{-CH}_2$ widoczne są rozszczepienia na poziomie tetrad, sygnały $\alpha\text{-CH}$ i $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ dają rozszczepienia na poziomie triad. Sygnały węgli karbonylowych dają widoczne rozszczepienia na poziomie pentad, które wyraźnie nakładają się na siebie (Rysunek 4.11a). Jeśli jednak zarejestrować widma *PnBA* w innych rozpuszczalnikach np. w C_6D_6 i CD_3COCD_3 (Rysunki 4.11b i 4.11c) to obserwujemy zdecydowanie lepsze rozdzielanie sygnału karbonylowego.



Rysunek 4.11 Obszar karbonyłowy widma 100 MHz ^{13}C NMR PnBA zarejestrowany w: CDCl_3 w temperaturze 40 °C (a), C_6D_6 w temperaturze 40 °C (b), CD_3COCD_3 w temperaturze 30 °C (c)

Obszar karbonylowy zarejestrowany w C_6D_6 (Rysunek 4.11b) daje najwięcej rozszczepień, obserwujemy szereg nakładających się linii, prawdopodobnie heptad. Wstępna analiza wykazała, że występujące w widmie linie są przestawione i nie występują w widmie w postaci symetrycznego układu kolejnych triad odpowiadającego ułożeniu odpowiednio: rr, \overline{rm}, mm lub odwrotnie: mm, \overline{rm}, rr . Widmo zarejestrowane w deuterowanym acetonie (Rysunek 4.11c) daje obszar karbonylowy zawierający mniej rozszczepień ale linie są lepiej odseparowane od siebie. Lepsze rozdzielanie linii w deuterowanym acetonie spowodowało, że podjęto próbę analizy mikrostrukturalnej sygnału karbonylowego PnBA w tym rozpuszczalniku.

Obliczenie rozkładu sekwencji konfiguracyjnych według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu wymaga danych, które pozwoliłyby wyznaczyć udziały poszczególnych triad. W przypadku PnBA dane te uzyskano całkując sygnały węgli $-OCH_2$. Przypisania triad konfiguracyjnych dokonano, zakładając podobnie jak dla PMMA, że otrzymany łańcuch jest głównie syndiotaktyczny, gdyż polimeryzacja była prowadzona na drodze rodnikowej. Całkując rozdzielone sygnały węgli $-OCH_2$ widma 100 MHz ^{13}C NMR PnBA zarejestrowanego w $CDCl_3$ w temperaturze 40 °C otrzymano następujący rozkład triad: $P(rr) = 0,54$, $P(\overline{mr}) = 0,38$, $P(mm) = 0,08$. Wykorzystując relacje pomiędzy sekwencjami różnej długości, obowiązujące dla rozkładu Bernoulliego, obliczono prawdopodobieństwa występowania diad:

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,27$$

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,73$$

Korzystając z otrzymanych wyżej prawdopodobieństw obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad według statystyki Bernoulliego (Tabela 4.5). Do obliczenia rozkładu pentad (Tabela 4.5) według statystyki Markowa pierwszego rzędu, określono prawdopodobieństwa warunkowe (korzystając z warunków normalizacyjnych):

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} = 0,2602$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,7398$$

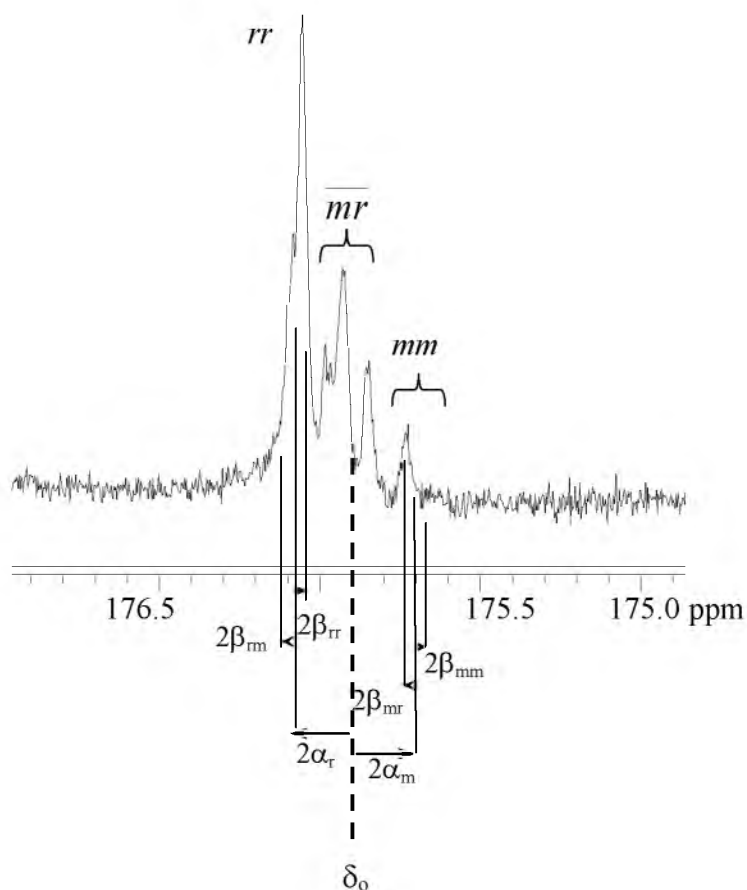
$$P(m/r) = \frac{P(rm)}{P(m)} = 0,7037$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,2963$$

Tabela 4.5 Rozkład sekwencji syndiotaktycznego PnBA według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	<i>mm</i>	0,072	0,080
	<i>mr</i>	0,394	0,380
	<i>rr</i>	0,532	0,540
Pentady	<i>mmmm</i>	0,005	0,007
	<i>mmmr</i>	0,028	0,033
	<i>rmmr</i>	0,038	0,039
	<i>mmrm</i>	0,028	0,029
	<i>mmrr</i>	0,077	0,083
	<i>rmmr</i>	0,077	0,069
	<i>rmrr</i>	0,210	0,197
	<i>mrrm</i>	0,038	0,036
	<i>rrrm</i>	0,210	0,207
	<i>rrrr</i>	0,283	0,295

Analiza mikrostrukturalna polimerów jak również kopolimerów (patrz punkt 2.7) polega na przypisaniu liniom odpowiednich sekwencji konfiguracyjnych dla homopolimerów a następnie na symulacji widma. Symulacja widma pozwala dokonać weryfikacji poprawności przypisania linii. Przesunięcia chemiczne poszczególnych pentad konfiguracyjnych określono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Przeprowadzona analiza sygnału karbonylowego PnBA na podstawie widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanego w CD_3COCD_3 (Rysunek 4.12) oparta została na następujących założeniach. Wartość δ_0 przyjęto jako środek obszaru karbonylowego, który wynosił 174,91 ppm. Na podstawie wcześniej obliczonego rozkładu sekwencji (Tabela 4.5) przypisano obszary, w których występują określone triady symetryczne, co pozwoliło określić wartości inkrementów α . Wartości inkrementów β określono przypisując odpowiednie pentady w obrębie danej triady i korzystając z wcześniej obliczonych inkrementów α . Wyznaczone wartości odpowiednich inkrementów przedstawiono w tabeli 4.6.



Rysunek 4.12 Ustalenie inkrementów α i β sygnału karbonylowego widma 100 MHz ^{13}C NMR PnBA zarejestrowanego w CD_3COCD_3

Tabela 4.6 Wartości inkrementów (w ppm) dla PnBA w CD_3COCD_3

δ_0	174,900
α_r	0,091
α_m	-0,079
β_{mm}	-0,051
β_{mr}	0,031
β_{rr}	-0,014
β_{rm}	0,014

Uzyskane wartości inkrementów pozwoliły określić przesunięcia chemiczne wszystkich pentad, obliczone przesunięcia przedstawiono w tabeli 4.7.

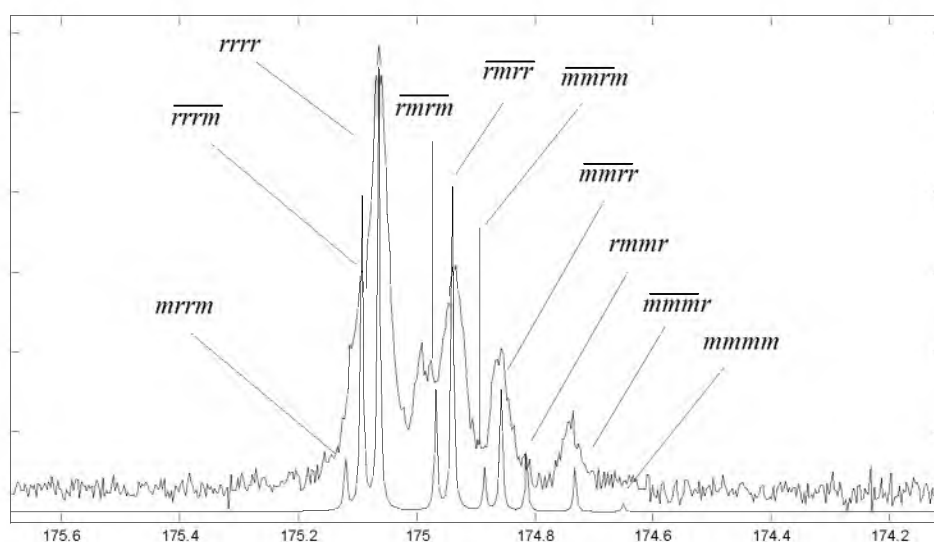
Tabela 4.7 Przesunięcia chemiczne pentad dla sygnałów karbonylowych PnBA w CD₃COCD₃ obliczone metodą inkrementalną

Pentady	Przesunięcie [ppm]
<i>mmmm</i>	175,64
<i>mmmr</i>	175,72
<i>rmmr</i>	175,80
<i>mmrm</i>	175,87
<i>mmrr</i>	175,85
<i>rmrm</i>	175,96
<i>rmrr</i>	175,93
<i>mrrm</i>	176,11
<i>rrrm</i>	176,08
<i>rrrr</i>	176,05

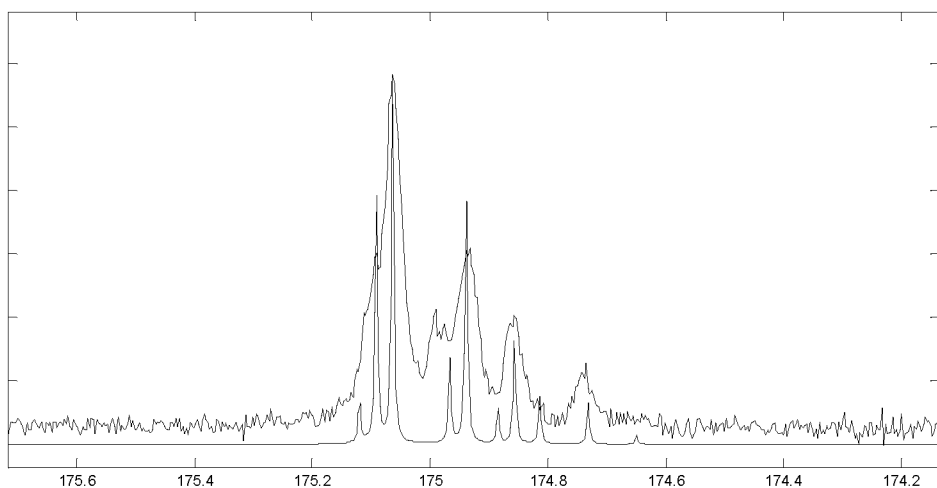
Znajomość zarówno intensywności jak i położenia linii poszczególnych pentad pozwoliła na przeprowadzenie symulacji widma sygnałów karbonylowych badanego homopolimeru na poziomie pentad. W tabeli 4.8 przedstawiono dane, które wykorzystano do symulacji. Na rysunku 4.13 i 4.14 przedstawiono symulowane widma (z przypisanymi sekwencjami na rysunku 4.13) wykorzystując odpowiednio statystykę Bernoulliego (Rysunek 4.13) i Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.14). W obu przypadkach założono szerokość połówkową linii 1 Hz. Na rysunku 4.15 i 4.16 przedstawiono symulowane widma wykorzystując statystykę odpowiednio Bernoulliego (Rysunek 4.15) i Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.16) w obu przypadkach założono szerokość połówkową linii 3 Hz. Mała szerokość połówkowa 1 Hz, pozwala dokładnie pokazać położenie wszystkich linii natomiast wartość 3 Hz pozwala dopasować widmo symulowane do widma eksperymentalnego.

Tabela 4.8 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego PnBA w CD₃COCD₃

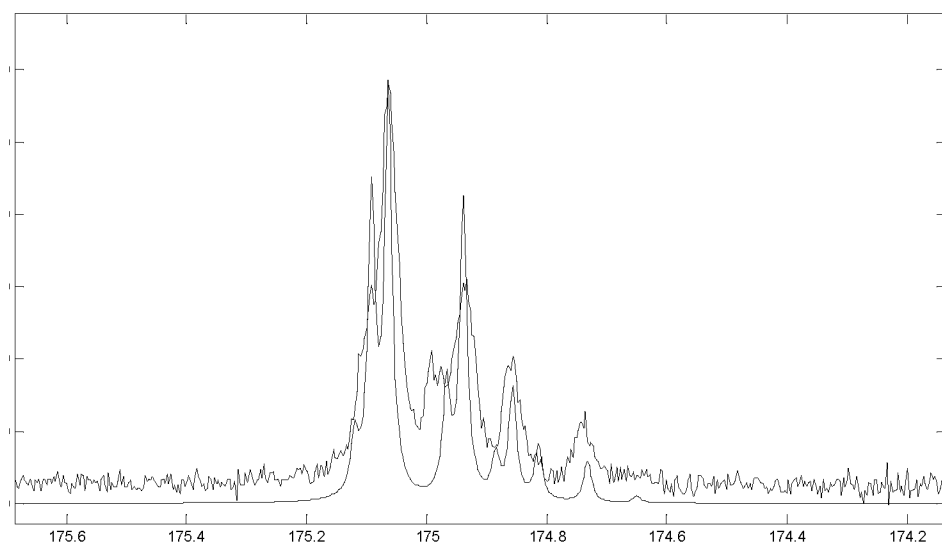
Pentady	Przesunięcia chemiczne [ppm]	Intensywności względne	
		statystyka Bernoulliego	statystyka Markowa pierwszego rzędu
<i>mmmm</i>	175,64	0,0050	0,0070
<i>mmmr</i>	175,72	0,0280	0,0330
<i>rmmr</i>	175,80	0,0380	0,0390
<i>mmrm</i>	175,87	0,0280	0,0290
<i>mmrr</i>	175,85	0,0770	0,0830
<i>rmrm</i>	175,96	0,0770	0,0690
<i>rmrr</i>	175,93	0,2100	0,1970
<i>mrrm</i>	176,11	0,0380	0,0360
<i>rrrm</i>	176,08	0,2100	0,2070
<i>rrrr</i>	176,05	0,2830	0,2950



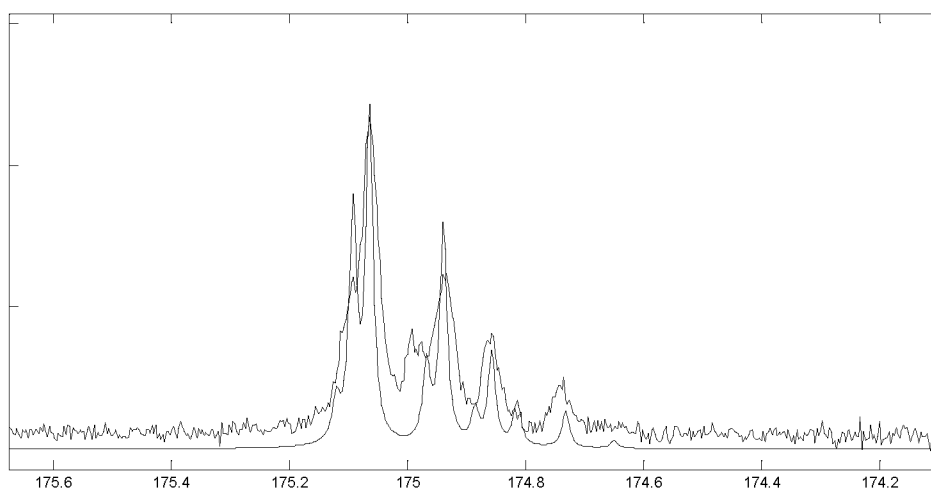
Rysunek 4.13 Widmo sygnału karbonylowego PnBA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym (przebieg górny)



Rysunek 4.14 Widmo sygnału karbonylowego PnBA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym (przebieg górny)



Rysunek 4.15 Widmo sygnału karbonylowego PnBA symulowane na podstawie statystyki Bernoulliego przy szerokości połówkowej 3 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym (przebieg górny)



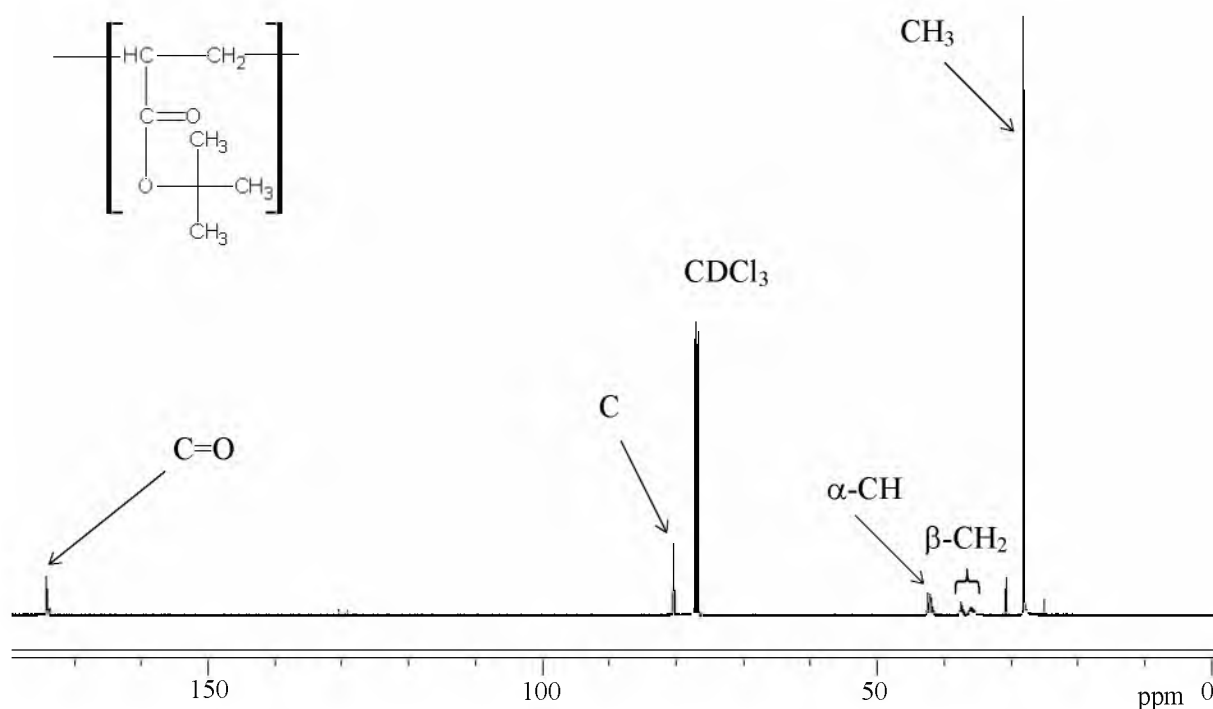
Rysunek 4.16 Widmo sygnału karbonylowego *PnBA* symulowane na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 3 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym (przebieg górny)

Na powyższych rysunkach różnice pomiędzy zastosowanymi statystykami Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu są praktycznie niewidoczne. Wyraźne różnice pomiędzy statystykami są bardziej zauważalne dla polimerów o dużej dominacji struktur syndiotaktycznych lub izotaktycznych.

Na podstawie rysunku 4.16 można stwierdzić że inkrementalne obliczenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych pentad dają dużą zgodność pomiędzy widmem symulowanym i eksperymentalnym sygnału karbonylowego *PnBA*. Wyraźną różnicę obserwujemy jedynie dla sekwencji *rmmr*.

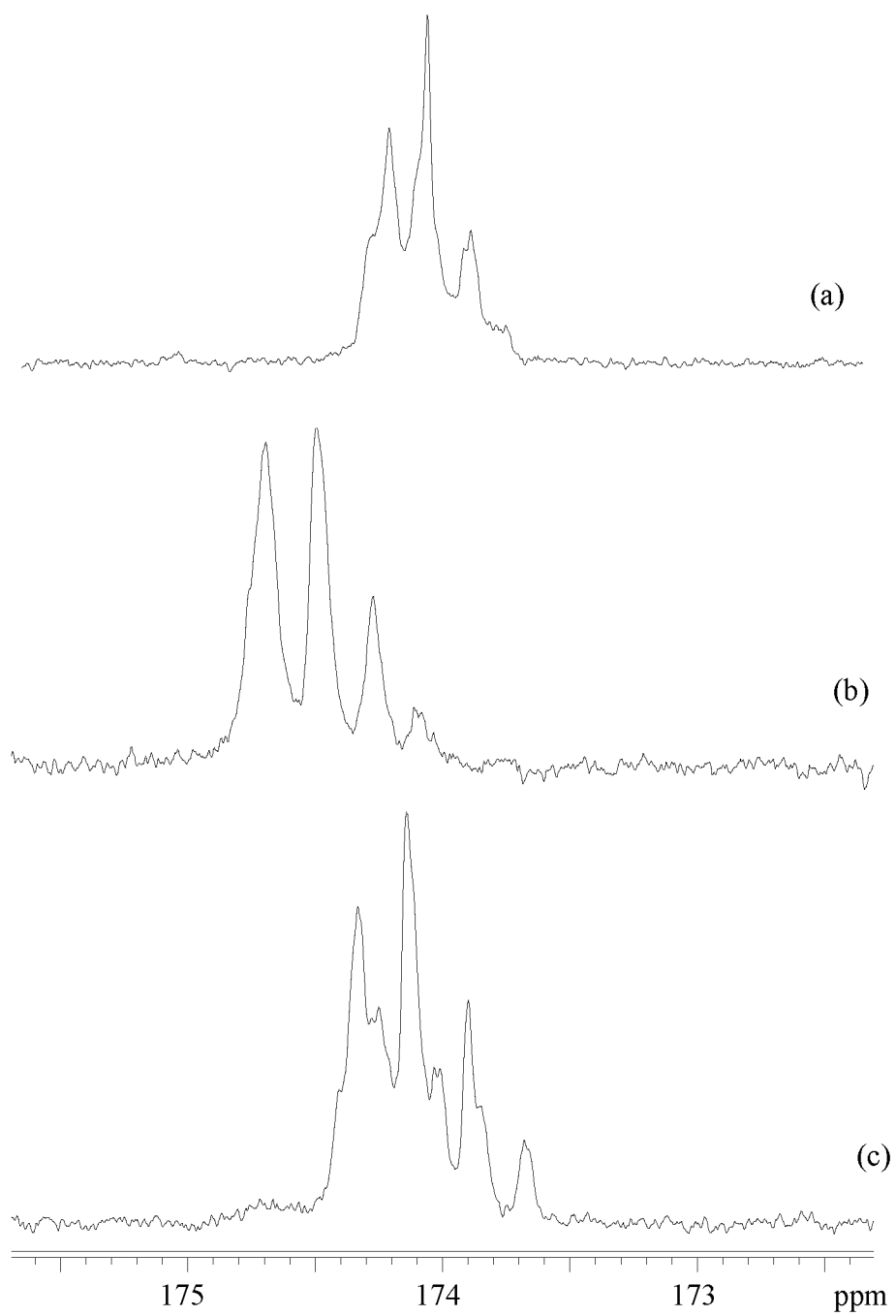
4.3 Badania mikrostrukturalne poli(akrylanu *tert*-butylu), PtBA

Następnym badanym układem był poli(akrylan *tert*-butylu), PtBA. Próbkę tego homopolimeru otrzymano w wyniku polimeryzacji jonowej (PtBA I) oraz polimeryzacji rodnikowej (PtBA II). Dla otrzymanych próbek zarejestrowano widma 100 MHz ^{13}C NMR w różnych rozpuszczalnikach: CDCl_3 , CD_3COCD_3 i C_6D_6 . Na widmie 100 MHz ^{13}C NMR otrzymanego w wyniku polimeryzacji rodnikowej poli(akrylanu *tert*-butylu) (PtBA II) zarejestrowanym w CDCl_3 w temperaturze 40 °C obserwujemy następujące sygnały (Rysunek 4.17) [135]: w zakresie 27,9-28,3 ppm sygnały węgla metylowych dające słabo rozdzielone triady, 34,0-36,8 ppm, sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$ dające sekwencje parzyste na poziomie tetrad, 37,0-38,0 ppm sygnały węgla $\alpha\text{-CH}$ dające słabo rozdzielone triady, podobnie jak w przypadku węgla czwartorzędowych O-C przy 80,2-80,6 ppm. Sygnały węgla karbonylowych występują w zakresie 173,4-174,2 ppm.

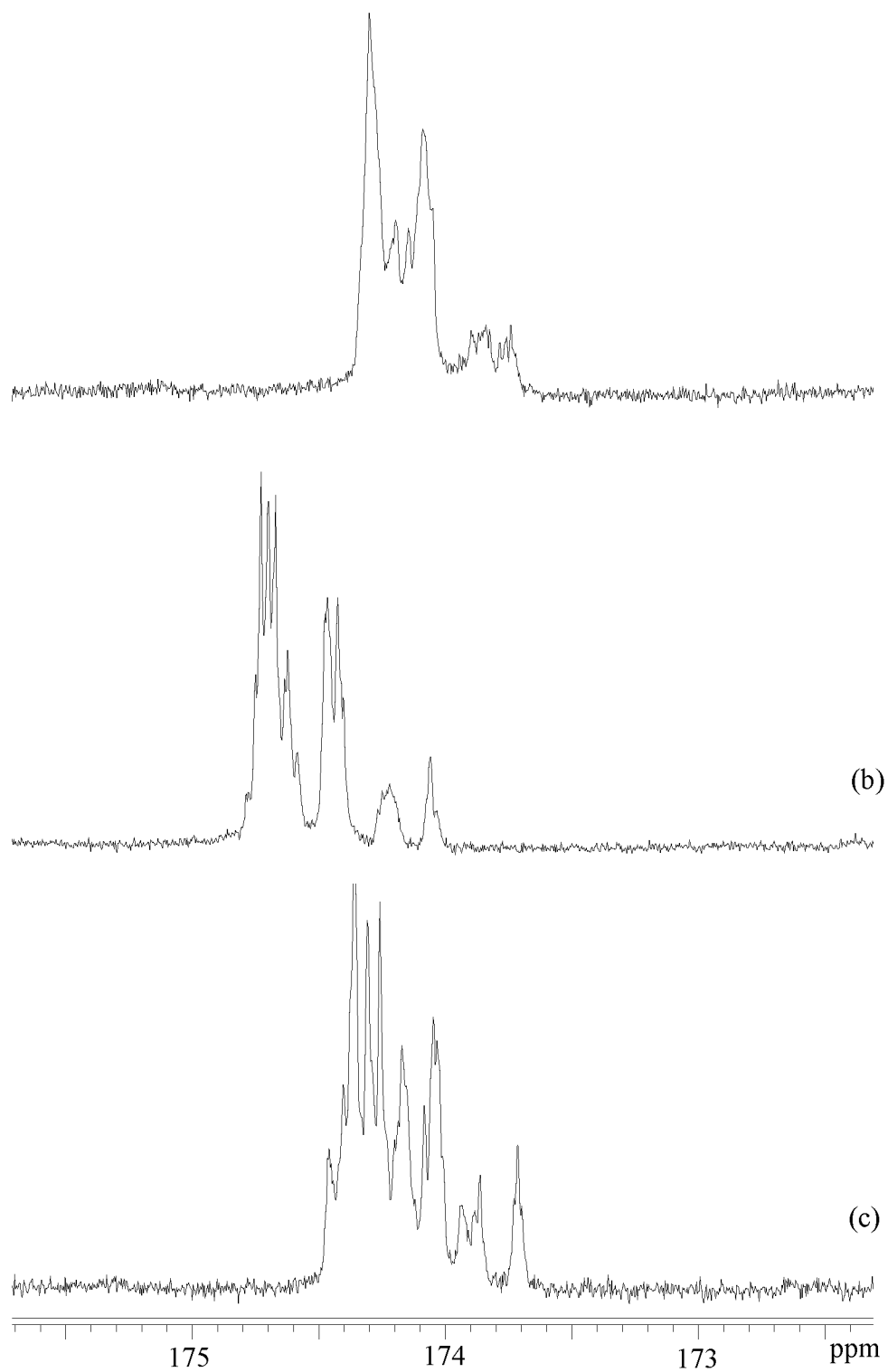


Rysunek 4.17 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR próbki PtBA II zarejestrowane w CDCl_3 w temperaturze 40 °C

Na rysunku 4.18 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm ^{13}C NMR PtBA I zarejestrowanych w CDCl_3 (a), CD_3COCD_3 (b), C_6D_6 (c), natomiast na rysunku 4.19 przedstawiono analogiczne zestawienie dla PtBA II.

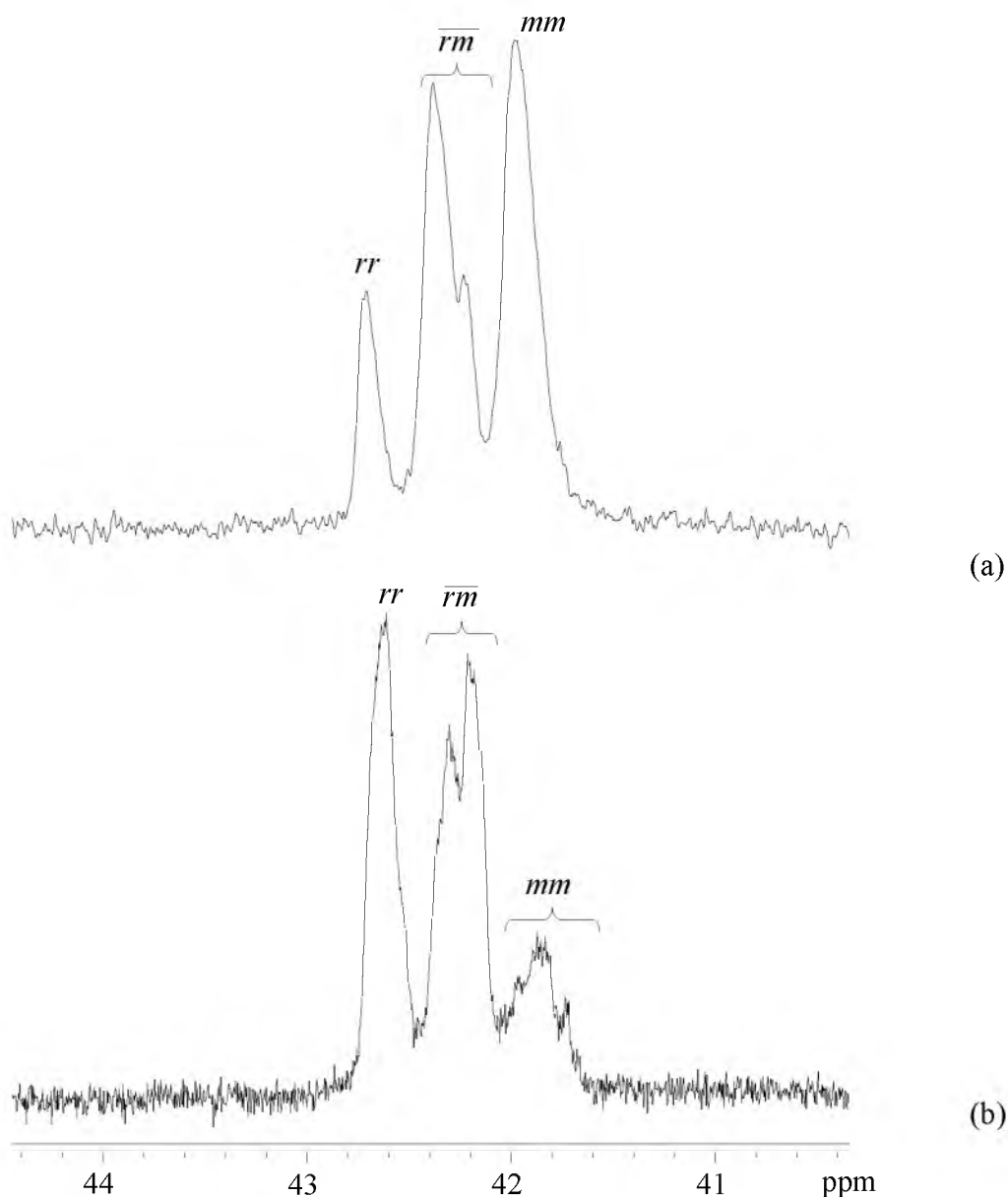


Rysunek 4.18 Zestawienie obszarów karbonylowych widm ^{13}C NMR PBA I zarejestrowanych w CDCl_3 (a), CD_3COCD_3 (b), C_6D_6 (c)



Rysunek 4.19 Zestawienie obszarów karbonylowych widm ^{13}C NMR PzBA II zarejestrowanych w CDCl_3 (a), CD_3COCD_3 (b), C_6D_6 (c)

Sygnaly karbonylowe obu próbek zarejestrowane w C_6D_6 (Rysunek 4.18c i 4.19c) dają więcej rozszczepień (prawdopodobnie aż po heptady) niż w $CDCl_3$ (Rysunek 4.18a i 4.19a) (Rysunek 4.19c). Pentady obserwujemy również w przypadku zastosowania CD_3COCD_3 (Rysunek 4.19b). Analiza sygnału węgla metinowego widm 100 MHz ^{13}C NMR P*t*BA zarejestrowanych w $CDCl_3$ (Rysunek 4.20 a i b) pozwoliła wyznaczyć udziały poszczególnych triad [135].



Rysunek 4.20 Zestawienie obszarów metinowych widm ^{13}C NMR próbki P*t*BA I (a) i P*t*BA II (b) zarejestrowanych w $CDCl_3$

Całkując rozdzielone sygnały węgla metinowych otrzymano następujący rozkład triad: dla próbki otrzymanej w wyniku polimeryzacji jonowej *PtBA* I: $P(mm) = 0.46$, $P(\overline{mr}) = 0.38$, $P(rr) = 0.16$, dla próbki otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej *PtBA* II: $P(mm) = 0.19$, $P(\overline{mr}) = 0.45$, $P(rr) = 0.36$. Podsumowując uzyskane wyniki okazuje się, że próbka poli(akrylanu *tert*-butylu) *PtBA* I otrzymana w wyniku polimeryzacji jonowej zawiera dominujące sekwencje izotaktyczne, podobny rozkład triad otrzymali Suchopárek i Spěvaček [135]. Próbka otrzymana w wyniku polimeryzacji rodnikowej *PtBA* II nie wykazuje silnej dominacji sekwencji syndiotaktycznej i jest bliska strukturze ataktycznej. Od tego momentu próbkę *PtBA* I oznaczmy jako *izo-PtBA*, natomiast próbkę *PtBA* II jako *syn-PtBA*.

Pierwszą analizowaną próbką była próbka *izo-PtBA*, ze względu na prostsze widmo posiadające mniejszą ilość linii na poziomie pentad w sygnale karbonylowym widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanego w C_6D_6 (Rysunek 4.18 c) oraz dominacja sekwencji izotaktycznych.

Wykorzystując relacje pomiędzy sekwencjami różnej długości, obowiązujące dla rozkładu Bernoulliego, dla próbki *izo-PtBA* obliczono prawdopodobieństwa występowania diad:

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,65$$

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2} P(\overline{mr}) = 0,35$$

Korzystając z otrzymanych wyżej prawdopodobieństw obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad według statystyki Bernoulliego (Tabela 4.9). Do obliczenia rozkładu pentad (Tabela 4.9) według statystyki Markowa pierwszego rzędu, określono prawdopodobieństwa warunkowe (korzystając z warunków normalizacyjnych):

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} = 0,5428$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,4572$$

$$P(m/r) = \frac{P(rm)}{P(m)} = 0,2923$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,7077$$

Tabela 4.9 Rozkład sekwencji według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu obliczona dla izotaktycznej próbki *izo-PtBA*

Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	<i>mm</i>	0,422	0,460
	<i>mr</i>	0,455	0,380
	<i>rr</i>	0,122	0,160
Pentady	<i>mmmm</i>	0,178	0,230
	<i>mmmr</i>	0,192	0,190
	<i>rmmr</i>	0,052	0,039
	<i>mmrm</i>	0,192	0,146
	<i>mmrr</i>	0,103	0,123
	<i>rmrm</i>	0,103	0,060
	<i>rmrr</i>	0,056	0,051
	<i>mrrm</i>	0,052	0,047
	<i>rrrm</i>	0,056	0,079
	<i>rrrr</i>	0,015	0,033

Przesunięcia chemiczne poszczególnych pentad potrzebne do symulacji widma obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Wartość $\delta_0 = 174,05$ ppm przyjęto jako środek obszaru karbonylowego. Wartości inkrementów α i β określono przypisując poszczególnym liniom sekwencje na podstawie rozkładu pentad obliczonego według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu (Tabela 4.9). Wartości wszystkich inkrementów przedstawiono w tabeli 4.10

Tabela 4.10 Wartości inkrementów (w ppm) dla *izo-PtBA*

δ_0	174,050
α_r	-0,020
α_m	0,136
β_{mm}	-0,091
β_{mr}	0,091
β_{rr}	0,165
β_{rm}	-0,165

Uzyskane wartości inkrementów pozwoliły określić przesunięcia chemiczne wszystkich pentad, które przedstawiono w tabeli 4.11

Tabela 4.11 Przesunięcia chemiczne pentad dla sygnałów karbonylowych *izo-PtBA*

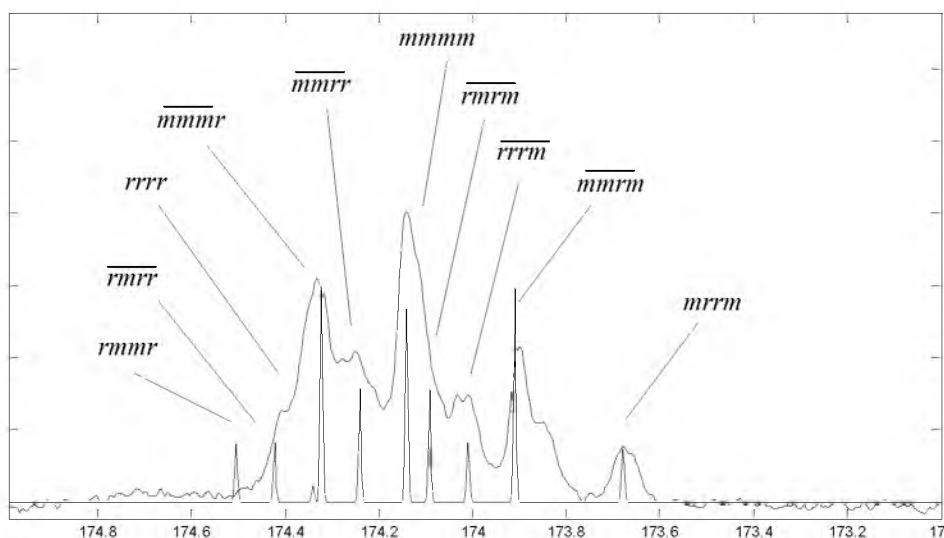
Pentady	Przesunięcie [ppm]
<i>mmmm</i>	174,14
<i>mmmr</i>	174,32
<i>rmmr</i>	174,50
<i>mmrm</i>	173,91
<i>mmrr</i>	174,24
<i>rmrm</i>	174,09
<i>rmrr</i>	174,42
<i>mrrm</i>	173,68
<i>rrrm</i>	174,01
<i>rrrr</i>	174,34

W tabeli 4.12 zebrano przesunięcia chemiczne i intensywności, obliczone według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu potrzebne, do symulacji obszaru karbonylowego widma *izo-PtBA*.

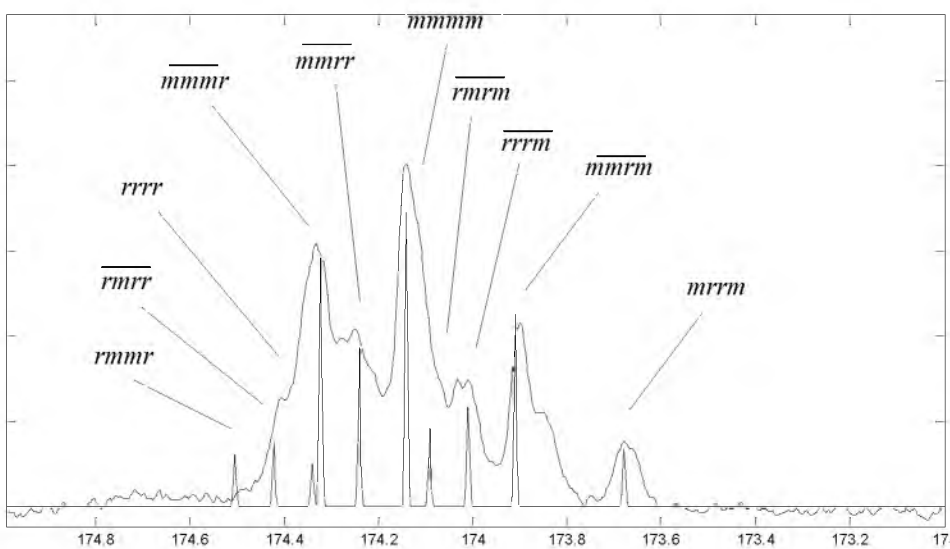
Tabela 4.12 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego *izo*-PtBA

Pentady	Przesunięcia chemiczne [ppm]	Intensywności względne	
		statystyka Bernoulliego	statystyka Markowa pierwszego rzędu
<i>mmmm</i>	174,14	0,1780	0,2300
<i>mmmr</i>	174,32	0,1920	0,1900
<i>rmmr</i>	174,50	0,0520	0,0390
<i>mmrm</i>	173,91	0,1920	0,1460
<i>mmrr</i>	174,24	0,1030	0,1230
<i>rmrm</i>	174,09	0,1030	0,0600
<i>rmrr</i>	174,42	0,0560	0,0510
<i>mrrm</i>	173,68	0,0520	0,0470
<i>rrrm</i>	174,01	0,0560	0,0790
<i>rrrr</i>	174,34	0,0150	0,0330

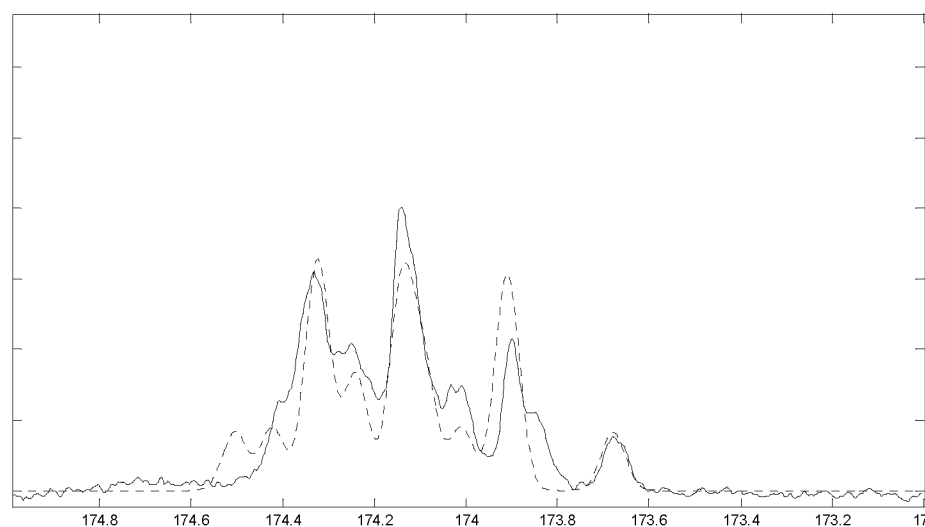
Na rysunku 4.21 i 4.22 przedstawiono symulowane widma (z przypisanymi sekwencjami) wykorzystując odpowiednio statystykę Bernoulliego (Rysunek 4.21) i Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.22). W obu przypadkach założona szerokość połówkowa linii wynosiła 1 Hz. Na rysunku 4.23 i 4.24 przedstawiono symulacje tych samych widm ale przy szerokości połówkowej linii 10 Hz, która daje najlepszą zgodność widm symulowanych z eksperymentalnymi.



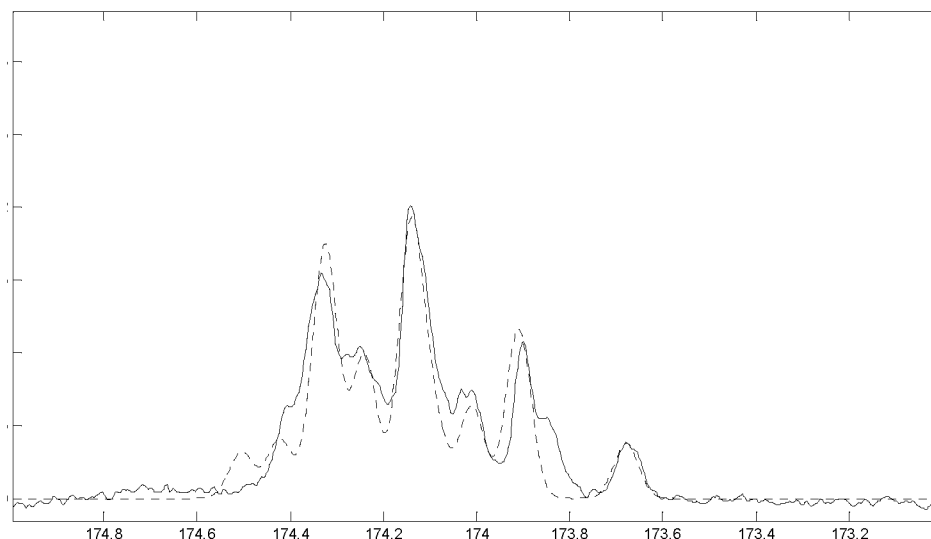
Rysunek 4.21 Widmo sygnału karbonylowego *izo-PtBA* symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym



Rysunek 4.22 Widmo sygnału karbonylowego *izo-PtBA* symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym



Rysunek 4.23 Widmo sygnału karbonylowego *izo-PtBA* symulowane (przerywana linia) na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego przy szerokości połówkowej 10 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym



Rysunek 4.24 Widmo sygnału karbonylowego *izo-PtBA* symulowane (przerywana linia) na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 10 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym

Znaczące różnice intensywności pomiędzy zastosowanymi statystykami są widoczne dla pentady *mmmm* i \overline{mmrm} , dlatego lepszą zgodność uzyskano stosując statystykę Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.22 i 4.24). Zastosowanie szerokości linii 10 Hz daje dużą zgodność pomiędzy widmem eksperymentalnym a symulowanym.

Analiza mikrostrukturalna obszaru karbonylowego widma ^{13}C NMR drugiej próbki, słabo syndiotaktycznego poli(akrylanu *tert*-butylu), *syn*-PtBA, otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej, wydaje się trudniejsza z powodu braku dominacji sekwencji symetrycznych *mm* lub *rr*. Dodatkowym utrudnieniem jest w przypadku dueterowanego benzenu występowanie większej ilości linii, co wskazuje na dalsze rozszczepienia, co najmniej na poziomie heptad. Dlatego do określenia mikrostruktury tej próbki wykorzystano informacje z analizy próbki *izo*-PtBA co znacznie ułatwiło badania. Na podstawie całkowania rozdzielonych sygnałów węgli metinowych widma ^{13}C NMR zarejestrowanego w CDCl_3 (Rysunek 4.20 b) otrzymano następujący rozkład triad dla *syn*-PtBA: $P(mm) = 0.19$, $P(\overline{mr}) = 0.45$, $P(rr) = 0.36$. Wykorzystując relacje pomiędzy sekwencjami różnej długości, obowiązujące dla rozkładu Bernoulliego, obliczono dla próbki *syn*-PtBA prawdopodobieństwa występowania diad:

$$P(m) = P(mm) + \frac{1}{2}P(\overline{mr}) = 0,415$$

$$P(r) = P(rr) + \frac{1}{2}P(\overline{mr}) = 0,585$$

Korzystając z otrzymanych wyżej prawdopodobieństw obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad według statystyki Bernoulliego (Tabela 4.13). Do obliczenia rozkładu pentad (Tabela 4.13) według statystyki Markowa pierwszego rzędu, określono prawdopodobieństwa warunkowe (korzystając z warunków normalizacyjnych):

$$P(r/m) = \frac{P(rm)}{P(r)} = 0,3846$$

$$P(r/r) = 1 - P(r/m) = 0,6154$$

$$P(m/r) = \frac{P(rm)}{P(m)} = 0,5421$$

$$P(m/m) = 1 - P(m/r) = 0,4579$$

Tabela 4.13 Rozkład sekwencji według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu obliczony dla *syn-PtBA*

Sekwencje		Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
Triady	<i>mm</i>	0,172	0,190
	<i>mr</i>	0,485	0,450
	<i>rr</i>	0,343	0,360
Pentady	<i>mmmm</i>	0,030	0,040
	<i>mmmr</i>	0,084	0,094
	<i>rmmr</i>	0,059	0,056
	<i>mmrm</i>	0,082	0,077
	<i>mmrr</i>	0,118	0,127
	<i>rmrm</i>	0,118	0,094
	<i>rmrr</i>	0,166	0,150
	<i>mrrm</i>	0,059	0,053
	<i>rrrm</i>	0,164	0,169
	<i>rrrr</i>	0,117	0,136

Przesunięcia chemiczne poszczególnych pentad określono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Do przypisania linii wykorzystano wyniki analizy mikrostrukturalnej dla próbki *izo-PtBA*. Wartość δ_0 przyjęto jako środek obszaru karbonylowego, który wynosił 174,05 ppm (tak jak w przypadku *izo-PtBA*). Wartości inkrementów α i β określono przypisując liniom odpowiednie sekwencje na podstawie rozkładu intensywności według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu oraz zachowując kolejność występowania linii na widmie tak jak w przypadku próbki *izo-PtBA*. Wartości wszystkich inkrementów przedstawiono w tabeli 4.14.

Tabela 4.14 Wartości inkrementów α i β (w ppm) dla *syn*-PtBA

δ_0	174,050
α_r	-0,019
α_m	0,098
β_{mm}	-0,106
β_{mr}	0,106
β_{rr}	0,148
β_{rm}	-0,148

Uzyskane wartości inkrementów pozwoliły określić przesunięcia chemiczne wszystkich pentad, obliczone przesunięcia przedstawiono w tabeli 4.15.

Tabela 4.15 Przesunięcia chemiczne pentad obliczone inkrementalnie dla sygnałów karbonylowych *syn*-PtBA

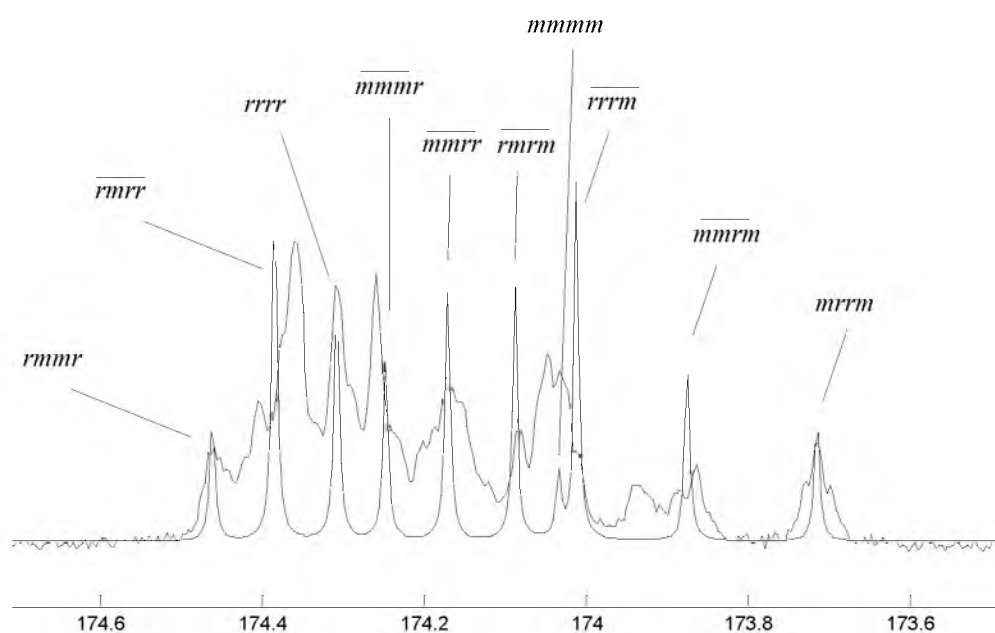
Pentady	Przesunięcie [ppm]
<i>mmmm</i>	174,03
<i>mmmr</i>	174,25
<i>rmmr</i>	174,46
<i>mmrm</i>	173,91
<i>mmrr</i>	174,17
<i>rmrm</i>	174,09
<i>rmrr</i>	174,38
<i>mrrm</i>	173,71
<i>rrrm</i>	174,01
<i>rrrr</i>	174,31

W tabeli 4.16 zebrano przesunięcia chemiczne i intensywności obliczone według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu potrzebne do symulacji obszaru karbonylowego widma *syn*-PtBA.

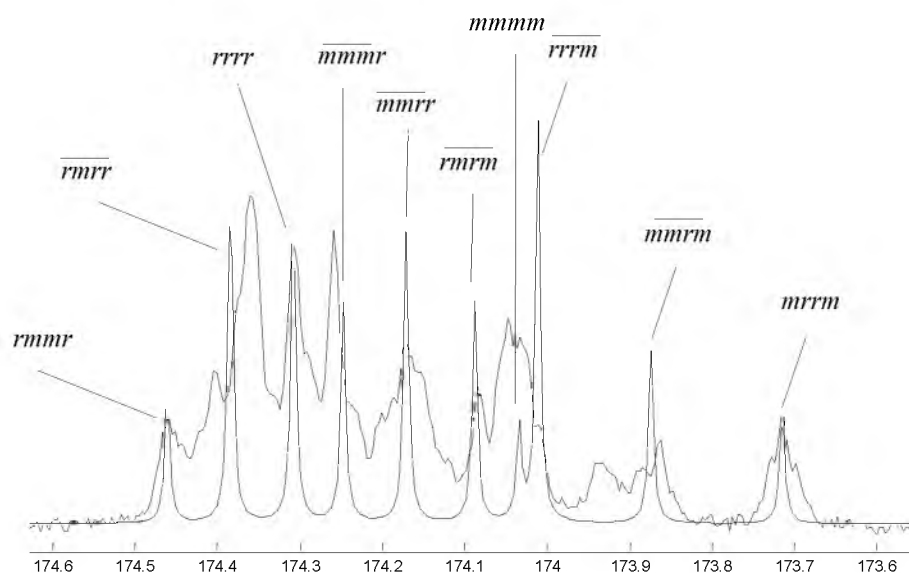
Tabela 4.16 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego *syn*-PtBA

Pentady	Przesunięcia chemiczne [ppm]	Intensywności względne	
		statystyka Bernoulliego	statystyka Markowa pierwszego rzędu
<i>mmmm</i>	174,03	0,0300	0,0400
<i>mmmr</i>	174,25	0,0840	0,0940
<i>rmmr</i>	174,46	0,0590	0,0560
<i>mmrm</i>	173,91	0,0820	0,0770
<i>mmrr</i>	174,17	0,1180	0,1270
<i>rmrm</i>	174,09	0,1180	0,0940
<i>rmrr</i>	174,38	0,1660	0,1500
<i>mrrm</i>	173,71	0,0590	0,0530
<i>rrrm</i>	174,01	0,1640	0,1690
<i>rrrr</i>	174,31	0,1170	0,1360

Na rysunku 4.25 i 4.26 przedstawiono symulowane widma (z przypisanymi sekwencjami na poziomie pentad) wykorzystując odpowiednio statystykę Bernoulliego (Rysunek 4.25) i Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.26). W obu przypadkach założona szerokość połówkowa linii wynosiła 1 Hz, co pozwala wyraźniej pokazać dopasowanie położenia linii.



Rysunek 4.25 Widmo sygnału karbonylowego *syn*-PtBA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Bernoulliego przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym



Rysunek 4.26 Widmo sygnału karbonylowego *syn*-PtBA symulowane na poziomie pentad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym

Porównując wyniki symulacji można stwierdzić, że podobne dopasowanie obserwujemy zarówno dla statystyki Bernoulliego (Rysunek 4.25) jak i statystyki Markowa pierwszego rzędu (Rysunek 4.26). W obu przypadkach obserwujemy duże różnice intensywności pomiędzy widmem eksperymentalnym i symulowanym dla pentady \overline{rrrm} oraz \overline{mmrm} . Porównując sygnał karbonylowy *syn*-PtBA z wcześniej symulowanym *izo*-PtBA stwierdzono, że w widmie *syn*-PtBA pentady \overline{rrrm} i \overline{mmrm} są dalej rozszczepione na heptady. Na podstawie wcześniej uzyskanych danych określono na podstawie statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu rozkład określonych heptad. W tabeli 4.17 przedstawiono rozkład pentad i heptad dla obu statystyk.

Tabela 4.17 Rozkład pentad i heptad według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu obliczona dla *syn*-PtBA

Sekwencje		Intensywności względne	
		statystyka Bernoulliego	statystyka Markowa pierwszego rzędu
\overline{mmmm}		0,030	0,040
\overline{mmmr}		0,084	0,094
\overline{rmmr}		0,059	0,056
\overline{mmrm}	\overline{mmmrmm}	0,014	0,016
	\overline{mmmrmr}	0,020	0,019
	\overline{rmmrmm}	0,020	0,019
	\overline{rmmrmr}	0,028	0,023
\overline{mmrr}		0,118	0,127
\overline{rmmr}		0,118	0,094
\overline{rmrr}		0,166	0,150
\overline{mrrm}		0,059	0,053
\overline{rrrm}	\overline{mrrrmm}	0,028	0,030
	\overline{rrrrmm}	0,040	0,048
	\overline{mrrrmr}	0,040	0,035
	\overline{rrrrmr}	0,056	0,056
\overline{rrrr}		0,117	0,136

Na podstawie obliczeń inkrementalnych określono wartości inkrementów γ potrzebnych do obliczenia przesunięć chemicznych heptad. Wartości odpowiednich inkrementów α , β , γ przedstawiono w tabeli 4.18. W tabeli 4.19 przedstawiono dane, które wykorzystano do symulacji.

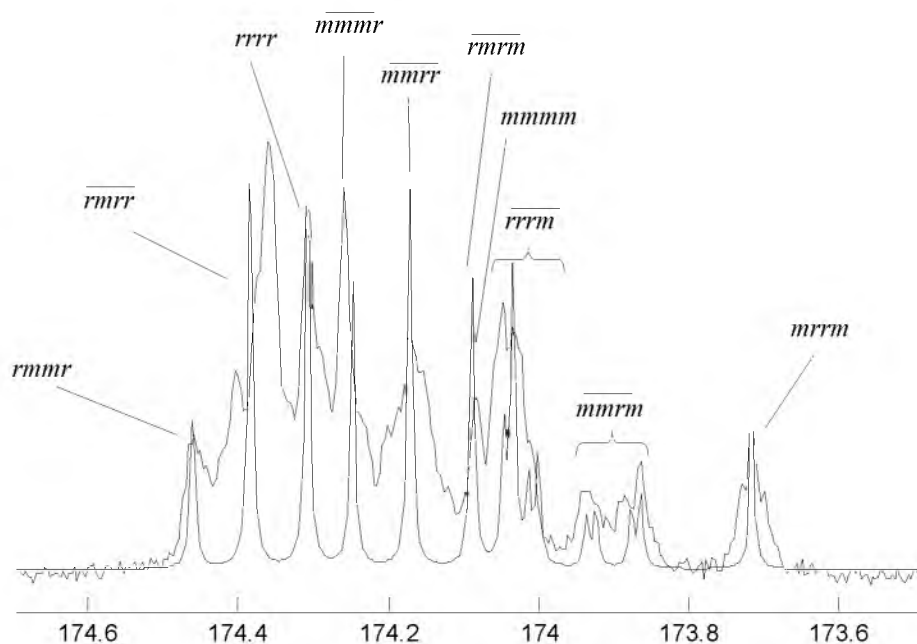
Tabela 4.18 Wartości inkrementów α , β i γ (w ppm) dla *syn*-PtBA

δ_0	174,050
α_r	-0,019
α_m	0,098
β_{mm}	-0,106
β_{mr}	0,106
β_{rr}	0,148
β_{rm}	-0,148
γ_{mmm}	0,055
γ_{mmr}	-0,055
γ_{rmm}	0,006
γ_{rrr}	0,028
γ_{rrm}	-0,005
γ_{rmr}	-0,006

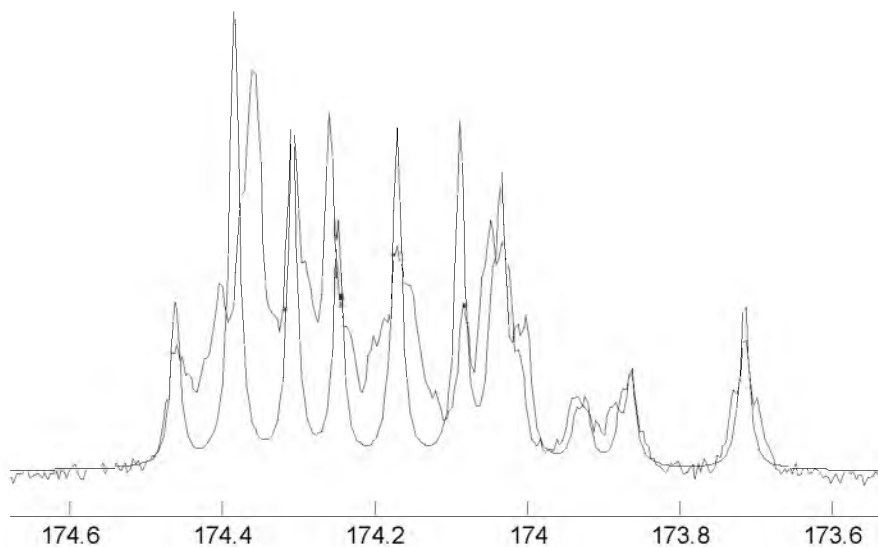
Tabela 4.19 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego *syn-PtBA*

Sekwencje		Przesunięcie chemiczne [ppm]	Intensywności względne	
			statystyka Bernoulliego	statystyka Markowa pierwszego rzędu
P(<i>mmmm</i>)		174,03	0,0300	0,0400
P(<i>mmmr</i>)		174,25	0,0840	0,0940
P(<i>rmmr</i>)		174,46	0,0590	0,0560
P(<i>mmrm</i>)	P(<i>mmmrmm</i>)	173,94	0,0140	0,0160
	P(<i>mmmrmr</i>)	173,92	0,0200	0,0190
	P(<i>rmmrmm</i>)	173,87	0,0200	0,0190
	P(<i>rmmrmr</i>)	173,86	0,0280	0,0230
P(<i>mmrr</i>)		174,17	0,1180	0,1270
P(<i>rmrm</i>)		174,09	0,1180	0,0940
P(<i>rmrr</i>)		174,38	0,1660	0,1500
P(<i>mrrm</i>)		173,71	0,0590	0,0530
P(<i>rrrm</i>)	P(<i>mrrrmm</i>)	174,01	0,0280	0,0300
	P(<i>rrrrmm</i>)	174,05	0,0400	0,0480
	P(<i>mrrrrmr</i>)	174,00	0,0400	0,0350
	P(<i>rrrrmr</i>)	174,03	0,0560	0,0560
P(<i>rrrr</i>)		174,31	0,1170	0,1360

Na podstawie danych w tabeli 4.19 można stwierdzić że zarówno dla statystyki Bernoulliego jak i Markowa pierwszego rzędu otrzymujemy podobne rozkłady dla pentad i heptad. Na rysunku 4.27 przedstawiono symulowane widmo (z przypisanymi sekwencjami na poziomie pentad) wykorzystując statystykę Markowa pierwszego rzędu stosując 1 Hz jako szerokość połówkową linii w celu pokazania położenia poszczególnych linii. Na rysunku 4.28 przedstawiono symulowane widmo wykorzystując statystykę Markowa pierwszego rzędu stosując szerokość połówkową 5 Hz, co daje widmo symulowane zbliżone do widma eksperymentalnego.



Rysunek 4.27 Widmo sygnału karbonylowego *syn-PtBA* symulowane na poziomie pentad i heptad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 1 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym

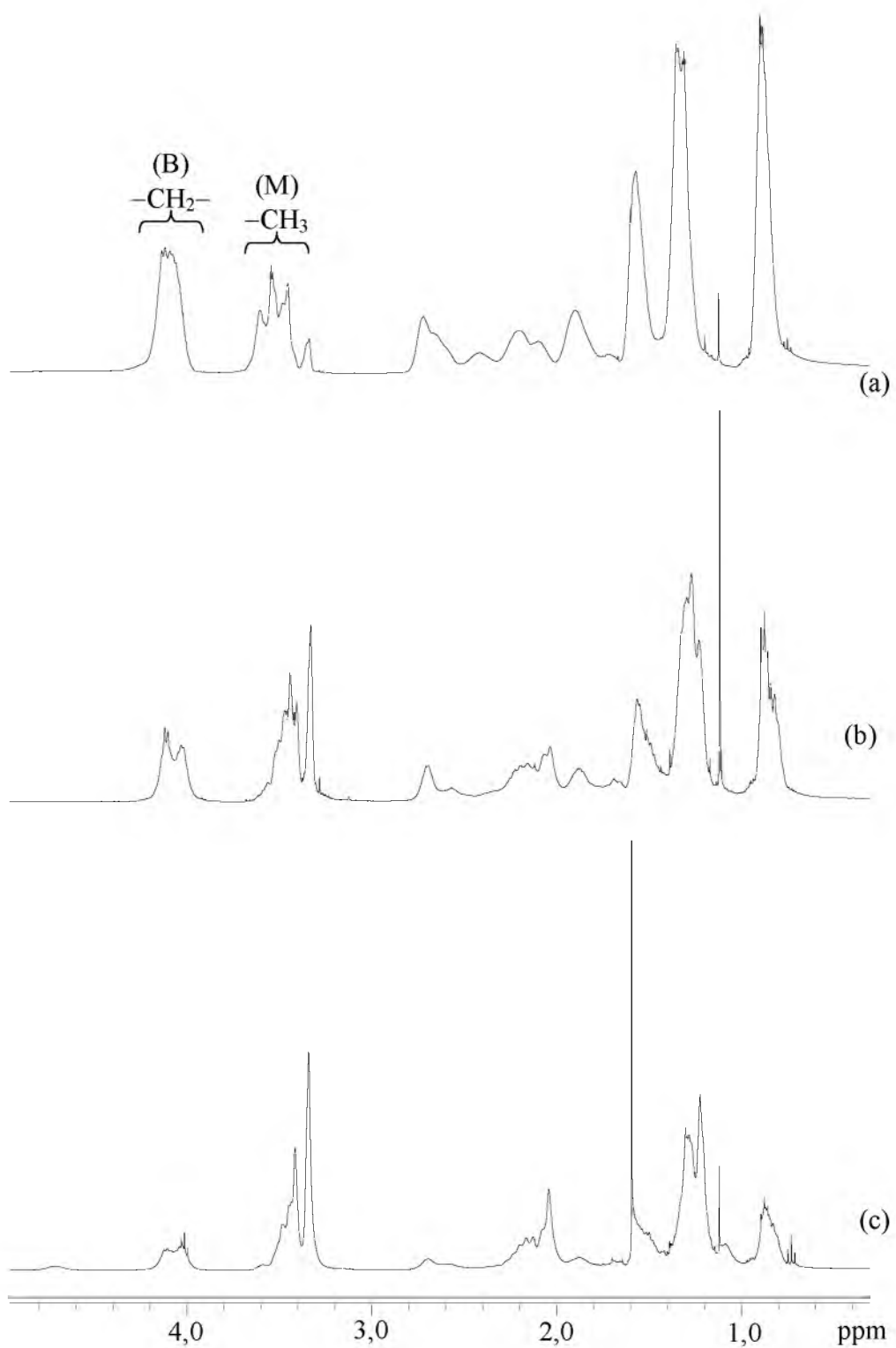


Rysunek 4.28 Widmo sygnału karbonylowego *syn-PtBA* symulowane na poziomie pentad i heptad na podstawie statystyki Markowa pierwszego rzędu przy szerokości połówkowej 5 Hz, porównane z widmem eksperymentalnym

Zastosowanie szerokości połówkowej 3 Hz dało dobre dopasowanie widma symulowanego *syn-PtBA* zarówno dla pentad jak i heptad. Dopasowanie widma symulowanego w przypadku próbki *syn-PtBA* jest mniej dokładne niż w przypadku próbki *izo-PtBA*. Wynika to z występowania na widmie większej ilości rozszczepień pentad niż wskazane heptady dla pentad *mmmm* i \overline{mmrm} , ale ze względu na brak danych pozwalających na przypisanie tych sekwencji musimy ograniczyć się do tego stopnia analizy mikrostrukturalnej próbki *syn-PtBA*.

4.4 Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, PMMA/*n*BA na podstawie obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR

Próbki kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, PMMA/*n*BA, o różnym składzie otrzymano w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej. Skład wyjściowy mieszanin monomerów obliczono korzystając z równania Alfrey-Goldfingera [1] oraz literaturowych wartości współczynników reaktywności $r_{\text{MMA}} = 2,279$, $r_{\text{nBA}} = 0,395$ [45]. Następnie zarejestrowano widma ^1H NMR w celu określenia rzeczywistego składu [45]. Widmo 400 MHz ^1H NMR zarejestrowane w deuterowanym benzenie daje dobrze rozdzielone od siebie sygnały protonów grupy $-\text{OCH}_3$ jednostek metakrylanu metylu i protonów grupy $-\text{OCH}_2-$ jednostek akrylanu *n*-butylu co pozwala na określenie składu kopolimeru przez prostą integrację. Na rysunku 4.29 przedstawiono zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR próbek PMMA/*n*BA o różnym składzie zarejestrowanych w C_6D_6 .



Rysunek 4.29 Zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR próbek PMMA/*n*BA o założonym składzie 50/50 a), 75/25 b), 90/10 c)

Całkując obszary występowania poszczególnych protonów $-\text{OCH}_3$ (A_1) i $-\text{OCH}_2-$ (A_2) można obliczyć skład kopolimeru (np. F_M ułamek molowy jednostek metakrylanu metylu) korzystając z następującego wzoru [45]:

$$F_M = \frac{2A_1}{2A_1 + 3A_2}$$

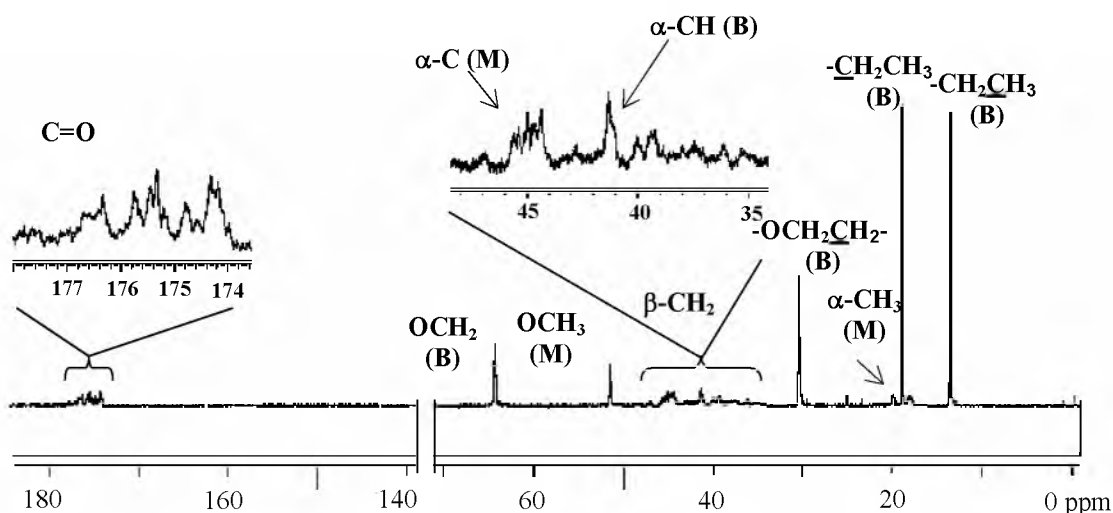
Tabela 4.20 Skład otrzymanych próbek PMMA/*n*BA

Lp.	Założony skład P(MMA/ <i>n</i> -BA) [%]/[%]	Rzeczywisty (obliczony) skład P(MMA/ <i>n</i> -BA) [%]/[%]
1	50/50	35/65
2	75/25	58/42
3	90/10	75/25

Różnice pomiędzy składem założonym a rzeczywistym wynikają przede wszystkim z różnic w warunkach prowadzenia reakcji kopolimeryzacji. Współczynniki reaktywności w pracy [45] określono na podstawie próbek otrzymanych w wyniku kopolimeryzacji prowadzonej w toluenie, w naszym przypadku jako rozpuszczalnik stosowano keton etylowo-metylowy. Podobne różnice pomiędzy składem założonym a otrzymanym uzyskano dla toluenu [45]. W dalszych badaniach różnice te są nieistotne gdyż do obliczeń wykorzystujemy skład otrzymanych kopolimerów uzyskany na podstawie widm ^1H NMR.

Widma 100 MHz ^{13}C NMR próbek kopolimerów wykonano w C_6D_6 w temperaturze 40 °C. Na zarejestrowanych widmach (Rysunek 4.30) można obserwować trzy pojedyncze sygnały: grupy metylowej $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (13,88 ppm) oraz grup metylenowych $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (19,55 ppm), $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ (24,66 ppm) (wszystkie sygnały pochodzą od jednostki akrylanu *n*-butylu). Pozostałe sygnały wykazują czułość na mikrostrukturę łańcucha. Zgodnie z danymi literaturowymi [45] obserwujemy następujące grupy sygnałów: od 16 do 23 ppm występują sygnały węgla $\alpha\text{-CH}_3$ jednostek metakrylanu metylu, w zakresie od 35 do 55 ppm sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$. Sygnały te nakładają się z sygnałami węgla $\alpha\text{-CH}$ (B) ok. 42 ppm i $\alpha\text{-C}$ (M) ok. 45 ppm oraz z sygnałami $-\text{OCH}_3$ jednostek metakrylanu metylu przy ok. 52 ppm. W zakresie od 64,4 do 65,0 ppm obserwujemy sygnały węgla $-\text{OCH}_2-$ jednostek akrylanu *n*-butylu. Rozszczepienia sygnałów węgla karbonylowych obserwujemy od 173,7 do 178,0 ppm. Jedynie sygnały węgla $\beta\text{-CH}_2$ i węgla karbonylowych występują zarówno w jednostkach

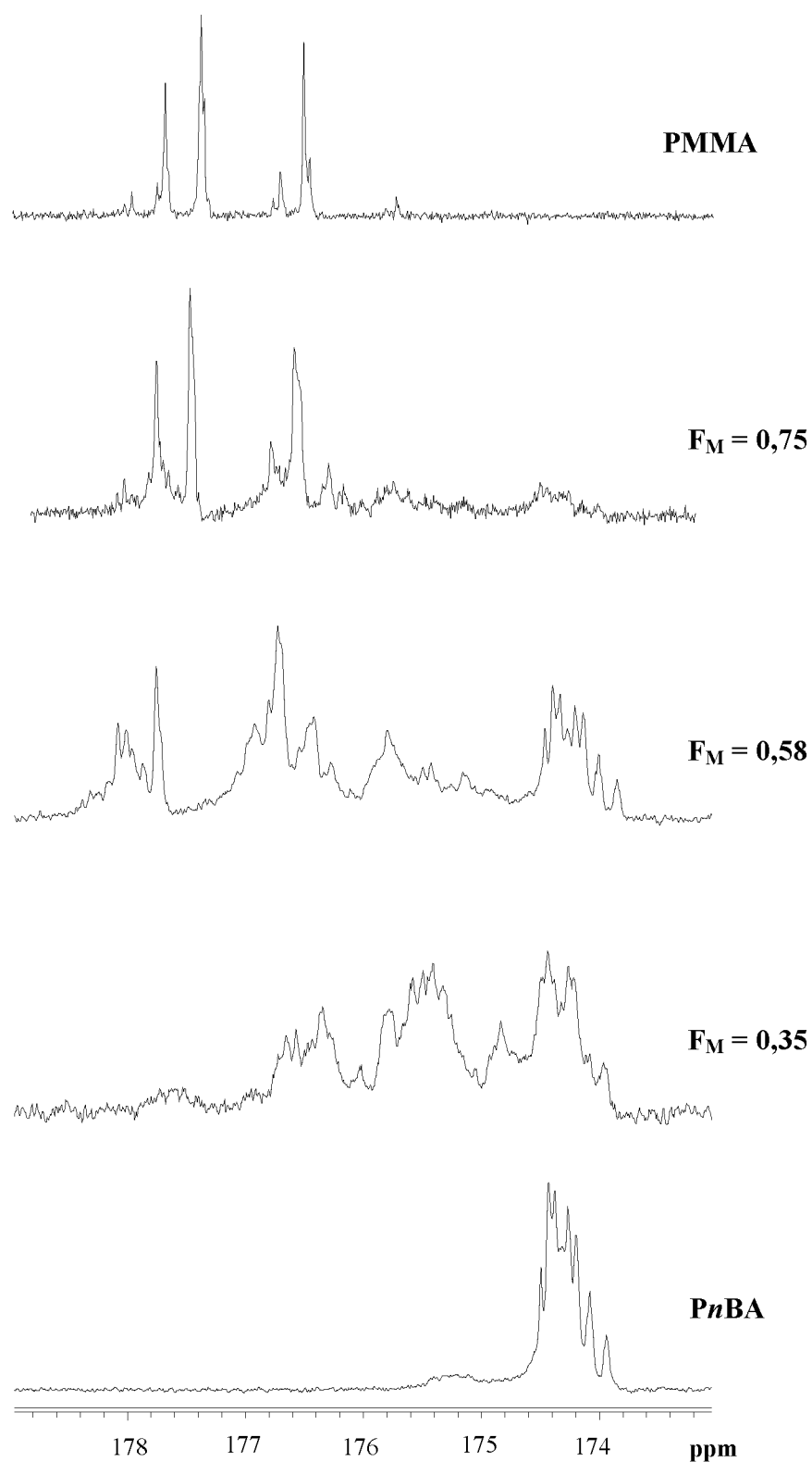
metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu. Analiza sygnałów β -CH₂ wymaga edycji widma np. użycia techniki DEPT do rejestracji samych sygnałów metylenowych. Sygnały węgla karbonylowych nie nakładają się z innymi sygnałami, dlatego mogą być bezpośrednio wykorzystane do analizy mikrostrukturalnej.



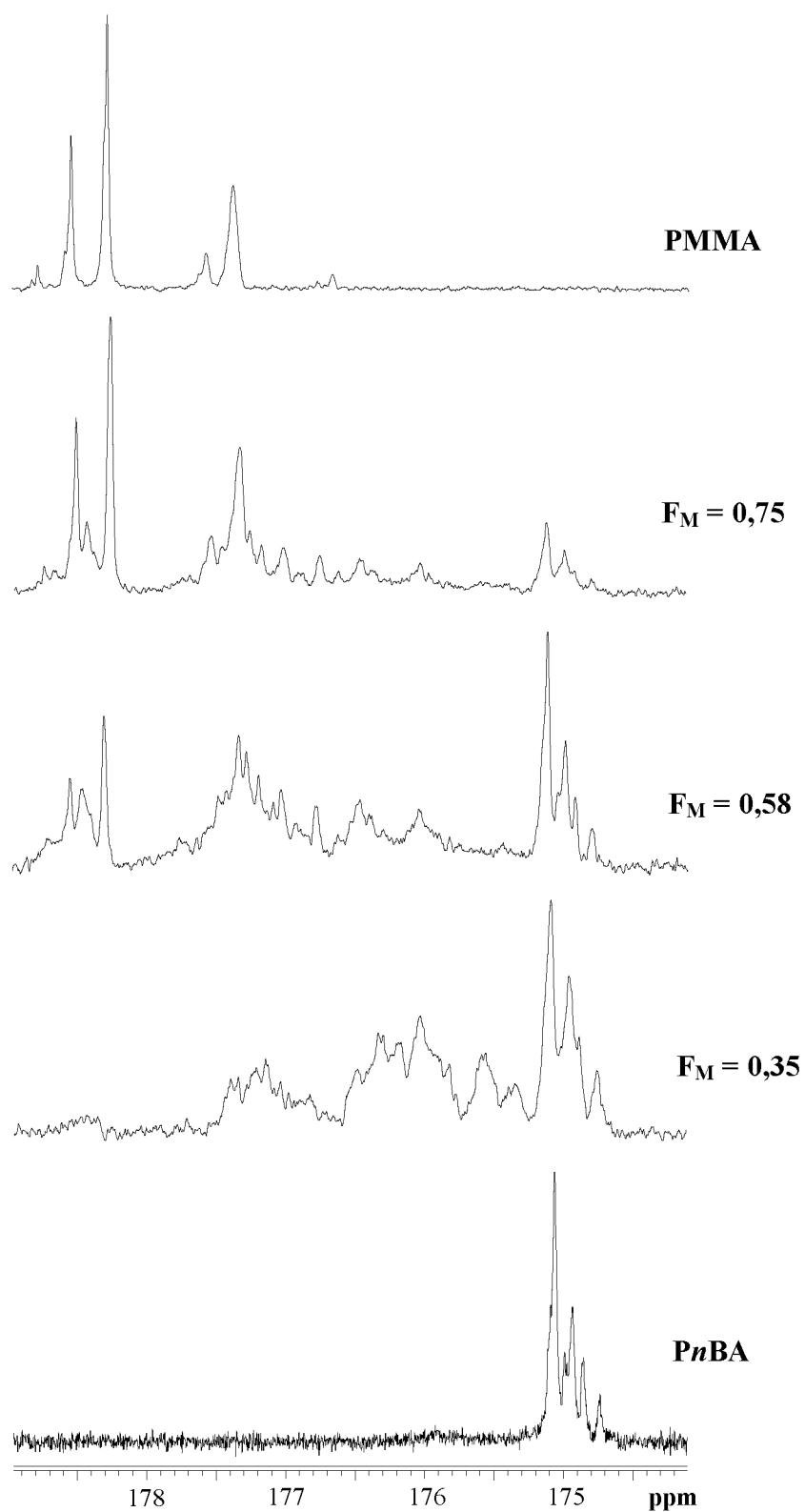
Rysunek 4.30 Widmo 100 MHz ¹³C NMR poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)] o składzie F_M = 0,35 zarejestrowane w C₆D₆ w temperaturze 40 °C

Widma PMMA/*n*BA [45] były rejestrowane w różnych rozpuszczalnikach: CDCl₃ [137,150], w mieszaninie 1,2,4-trichlorobenzenu i 1,1,2,2-tetrachloroetanu-d₂. W każdym z tych przypadków, jak zostało opisano wcześniej, analiza sygnału karbonylowego nie została przeprowadzona lub była tylko powierzchowna, polegająca jedynie na przypisaniu wybranym obszarom sekwencji kompozycyjnych. Na rysunku 4.31 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ¹³C NMR otrzymanych próbek PMMA, PMMA/*n*BA o różnym składzie i *Pn*BA zarejestrowanych w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C. Dokładna analiza mikrostrukturalna każdego kopolimeru wymaga analizy odpowiednich homopolimerów. Przeprowadzona wcześniej analiza obszaru karbonylowego widma 100 MHz ¹³C NMR *Pn*BA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie w temperaturze 30 °C (punkt 4.2) pozwoliła przypisać poszczególnym sygnałom odpowiednie pentady konfiguracyjne. Analiza ta została zweryfikowana poprzez symulacje widm. Przeprowadzono również analizę obszaru karbonylowego widma 100 MHz ¹³C NMR PMMA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie w temperaturze 30 °C na poziomie pentad konfiguracyjnych (punkt 4.1), którą potwierdzono symulując widmo. Dlatego dla

otrzymanych próbek PMMA/*n*BA zarejestrowano widma w deuterowanym acetonie w temperaturze 30 °C. Na rysunku 4.32 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ¹³C NMR otrzymanych próbek PMMA, PMMA/*n*BA o różnym składzie i P*n*BA, zarejestrowanych w deuterowanym acetonie w temperaturze 30 °C. Zarówno dla deuterowanego benzenu (Rysunek 4.31) jak i deuterowanego acetonu (Rysunek 4.32) obserwujemy dla obszaru karbonylowego PMMA/*n*BA rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Ze względu na analizę sygnału karbonylowego P*n*BA, która została przeprowadzona w deuterowanym acetonie, do badań mikrostrukturalnych kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu wybrano widma zarejestrowane w deuterowanym acetonie (Rysunek 4.32).



Rysunek 4.31 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek PMMA, PMMA/*n*BA o różnym składzie i P*n*BA, zarejestrowanych w C_6D_6 w temperaturze 40 °C



Rysunek 4.32 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek PMMA, PMMA/*n*BA o różnym składzie i P*n*BA, zarejestrowanych w CD_3COCD_3 w temperaturze 30 °C

Na widmie kopolimerów (Rysunek 4.32) widoczne są rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Ponieważ możliwe są 272 różne pentady konfiguracyjno-kompozycyjne, niezwykle trudne byłoby przypisanie wszystkich tych sekwencji opierając się jedynie na porównaniu intensywności obliczonych i zmierzonych. Dlatego pierwszym krokiem analizy było przypisanie dwudziestu triad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Na podstawie danych o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych PMMA (punkt 4.1): $P(mm) = 0,02$, $P(\overline{mr}) = 0,34$, $P(rr) = 0,64$, PnBA (punkt 4.2): $P(mm) = 0,08$, $P(\overline{mr}) = 0,38$, $P(rr) = 0,54$ oraz składzie kopolimerów dla wszystkich próbek (Tabela 4.20) obliczono rozkład triad kompozycyjno-konfiguracyjnych stosując statystykę Bernoulliego dla obu rodzajów sekwencji. W tabeli 4.21 przedstawiono rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla wszystkich próbek kopolimerów.

Tabela 4.21 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M)

Sekwencje	Udziały triad konfiguracyjno-kompozycyjnych		
	$F_M = 0,35$	$F_M = 0,58$	$F_M = 0,75$
P(BmBmB)	0,0200	0,0054	0,0011
P(\overline{BmBrB})	0,1082	0,0292	0,0062
P(BrBrB)	0,1463	0,0394	0,0083
P(BmMmB)	0,0224	0,0155	0,0071
P(\overline{BmMrB})	0,0703	0,0486	0,0223
P(BrMrB)	0,0550	0,0380	0,0174
P(\overline{MmBmB})	0,0311	0,0215	0,0098
P(\overline{MmBrB})	0,0842	0,0582	0,0266
P(\overline{MrBmB})	0,0487	0,0337	0,0154
P(\overline{MrBrB})	0,1316	0,0911	0,0417
P(\overline{MmMmB})	0,0118	0,0209	0,0208
P(\overline{MmMrB})	0,0184	0,0327	0,0325
P(\overline{MrMmB})	0,0503	0,0892	0,0888
P(\overline{MrMrB})	0,0786	0,1396	0,1389
P(MmBmM)	0,0121	0,0214	0,0213
P(\overline{MmBrM})	0,0378	0,0672	0,0669
P(\overline{MrBrM})	0,0296	0,0525	0,0523
P(MmMmM)	0,0015	0,0070	0,0152
P(\overline{MmMrM})	0,0131	0,0600	0,1298
P(\overline{MrMrM})	0,0281	0,1280	0,2767

Symulacja widma wymaga, oprócz znajomości intensywności linii, określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przesunięcia triad obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych.

Do obliczenia przesunięć dwudziestu triad potrzebnych jest 8 inkrementów α oraz wartości przesunięć wyjściowych δ_{0M} i δ_{0B} . Wartości δ_{0M} i δ_{0B} , środki obszarów karbonylowych homopolimerów, wynoszą odpowiednio 177,45 ppm dla PMMA i 174,91 ppm dla *Pn*BA. Z wcześniejszych analiz dotyczących homopolimerów uzyskano wartości

inkrementów α_{rM}^M i α_{mM}^M dla PMMA (punkt 4.1), α_{rB}^B i α_{mB}^B dla PnBA (punkt 4.2) (Tabela 4.22). Pozostałe cztery inkreменты α (Tabela 4.22) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując rozkład triad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BrMrB} &= \delta_{0M} + 2\alpha_{rB}^M & \alpha_{rB}^M &= \frac{\delta_{BrMrB} - \delta_{0M}}{2} \\ \delta_{MrBrM} &= \delta_{0B} + 2\alpha_{rM}^B & \alpha_{rM}^B &= \frac{\delta_{MrBrM} - \delta_{0B}}{2}\end{aligned}$$

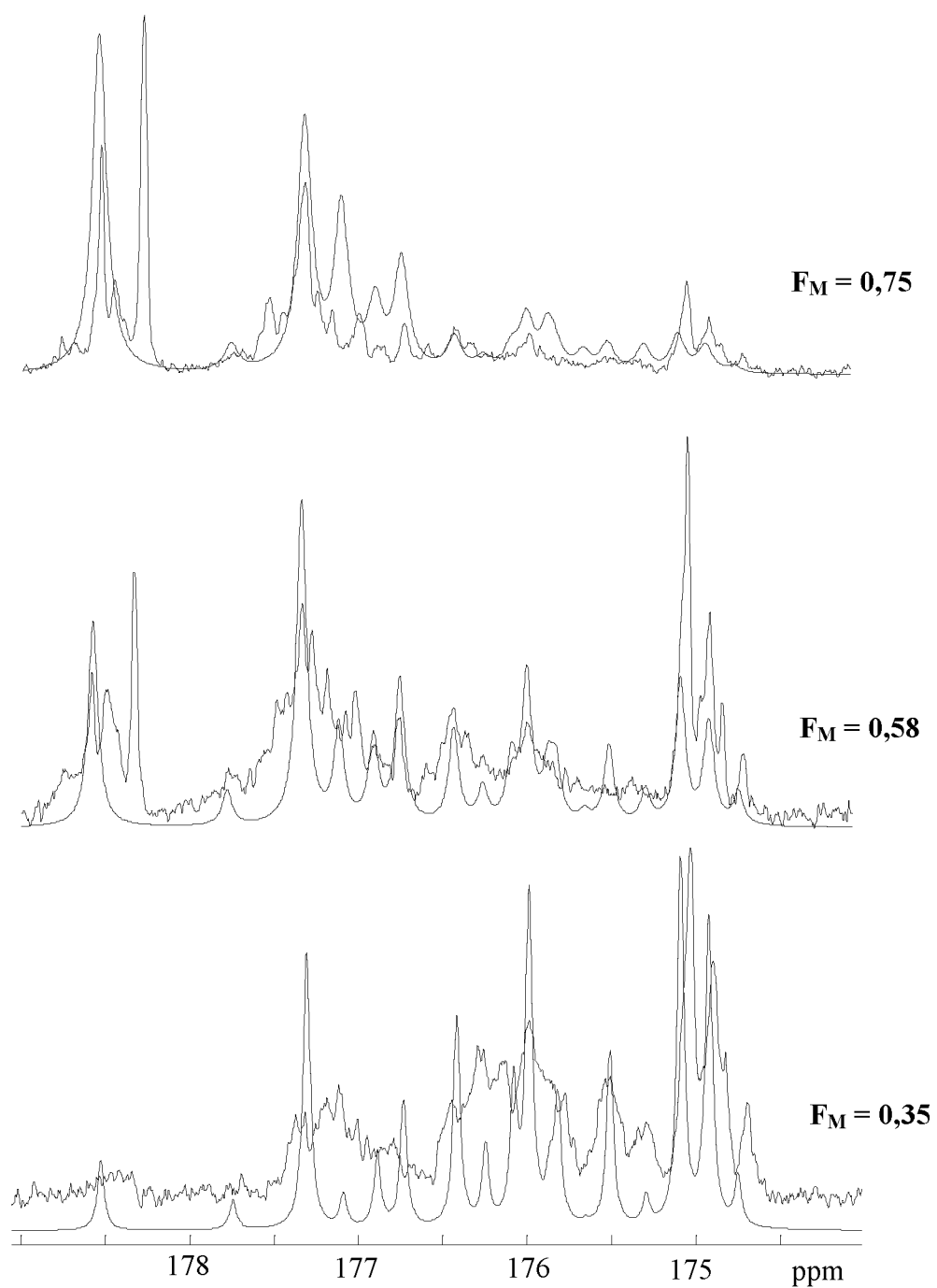
Table 4.22: Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/nBA

$\delta_{0M} = 177,45$	$\delta_{0B} = 174,91$
$\alpha_{rM}^M = 0,538$	$\alpha_{rB}^B = 0,091$
$\alpha_{mM}^M = -0,898$	$\alpha_{mB}^B = -0,071$
$\alpha_{rB}^M = -0,684$	$\alpha_{rM}^B = 0,989$
$\alpha_{mB}^M = -1,255$	$\alpha_{mM}^B = 1,417$

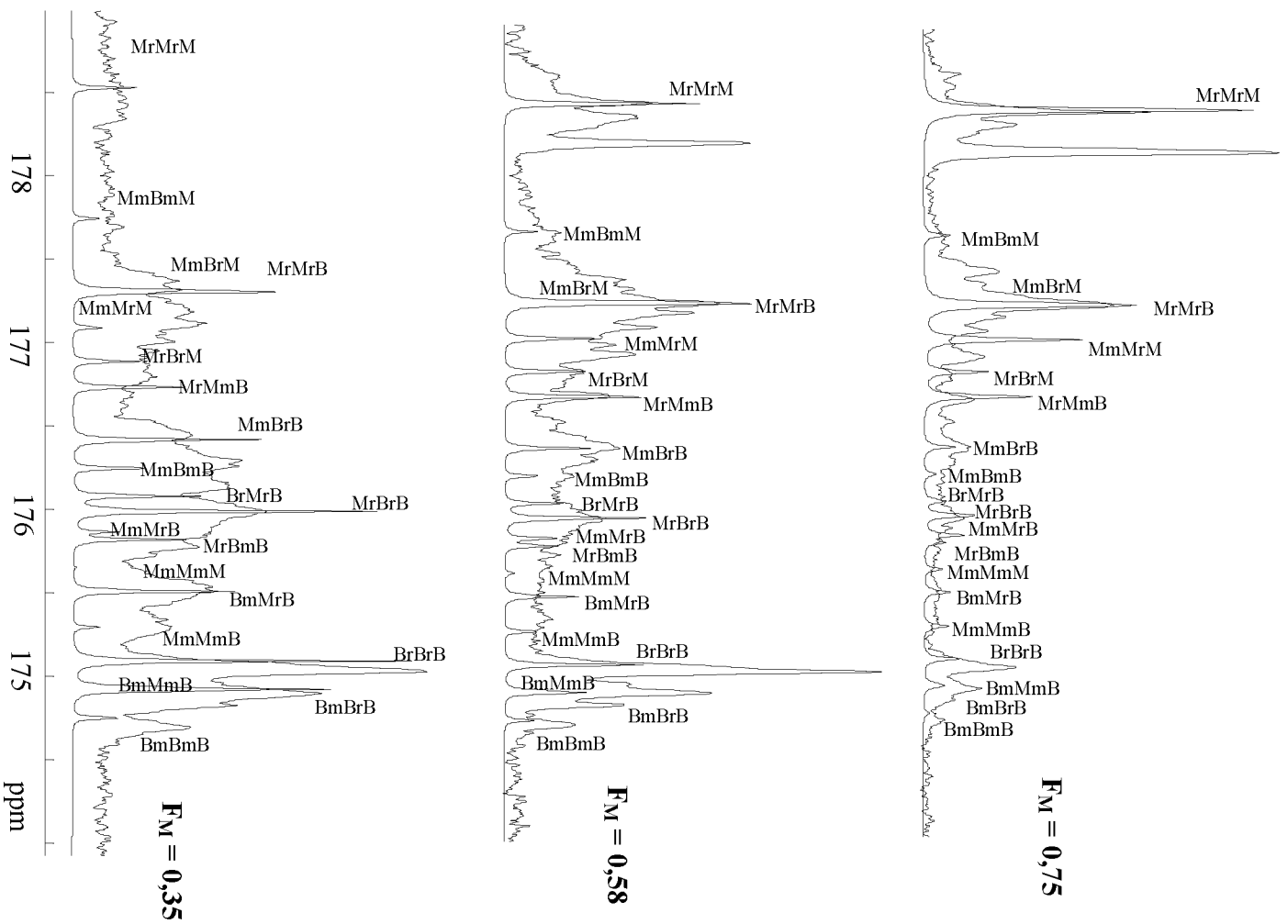
W tabeli 4.23 przedstawiono przesunięcia chemiczne triad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich intensywności. Wykorzystując dane zawarte w tabeli 4.23 oraz zakładając szerokość połówkową 8 Hz dokonano symulacji widm (Rysunek 4.33). Przedstawiona również symulacja przy szerokości połówkowej 2 Hz pozwala na czytelne przedstawienie położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 4.34).

Tabela 4.23 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M) na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych

Sekwencje	Intensywności triad konfiguracyjno-kompozycyjnych			δ [ppm]
	$F_M = 0,35$	$F_M = 0,58$	$F_M = 0,75$	
P(BmBmB)	0,0200	0,0054	0,0011	174,75
P($\overline{\text{BmBrB}}$)	0,1082	0,0292	0,0062	174,92
P(BrBrB)	0,1463	0,0394	0,0083	174,09
P(BmMmB)	0,0224	0,0155	0,0071	174,93
P($\overline{\text{BmMrB}}$)	0,0703	0,0486	0,0223	175,51
P(BrMrB)	0,0055	0,0380	0,0174	176,08
P($\overline{\text{MmBmB}}$)	0,0311	0,0215	0,0098	176,25
P($\overline{\text{MmBrB}}$)	0,0842	0,0582	0,0266	176,42
P($\overline{\text{MrBmB}}$)	0,0487	0,0337	0,0154	175,82
P($\overline{\text{MrBrB}}$)	0,1316	0,0911	0,0417	175,99
P($\overline{\text{MmMmB}}$)	0,0118	0,0209	0,0208	175,29
P($\overline{\text{MmMrB}}$)	0,0184	0,0327	0,0325	175,86
P($\overline{\text{MrMmB}}$)	0,0503	0,0892	0,0888	176,73
P($\overline{\text{MrMrB}}$)	0,0786	0,1396	0,1389	177,30
P(MmBmM)	0,0121	0,0214	0,0213	177,74
P($\overline{\text{MmBrM}}$)	0,0378	0,0672	0,0669	177,31
P(MrBrM)	0,0296	0,0525	0,0523	176,88
P(MmMmM)	0,0015	0,0070	0,0152	175,65
P($\overline{\text{MmMrM}}$)	0,0131	0,0600	0,1298	177,09
P(MrMrM)	0,0281	0,01280	0,2767	178,52



Rysunek 4.33 Widma sygnału karbonylowego PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz, porównane z widmami eksperymentalnymi



Rysunek 4.34 Widma sygnału karbonylowego PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości półwokuwej 2 Hz porównane z widmami eksperymentalnymi (z przypisanymi sekwencjami)

Porównanie widm symulowanych z widmami eksperymentalnymi (Rysunek 4.33) pozwala stwierdzić, że dla kilku triad występują wyraźne różnice pomiędzy sygnałem eksperymentalnym i symulowanym, co najprawdopodobniej wynika z dalszych rozszczepień tych sygnałów, pochodzących od dłuższych sekwencji. Triady MrMrM i \overline{MmMrM} w obszarze karbonylowym widma PMMA zarejestrowanego w deuterowanym acetonie (punkt 4.1) wyraźnie rozszczepiają się na pentady (dla MrMrM można zaobserwować heptady). Rozszczepienie wszystkich triad nie jest obserwowane ze względu na dużo słabsze rozszczepienie sygnału karbonylowego PnBA (punkt 4.2) niż poli(metakrylanu metylu). Dlatego dla najbardziej różniących się triad: MrMrM, \overline{MmMrM} , \overline{MrMrB} , \overline{MrBrB} postanowiono dokonać przypisania na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz dokonać ponownej symulacji widma. Dla wyżej wymienionych triad określono rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych stosując statystykę Bernoulliego zarówno dla sekwencji konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych. W tabeli A2 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla próbek kopolimerów o różnym składzie.

Przesunięcia chemiczne pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych uzyskano korzystając z obliczeń inkrementalnych. Do obliczeń wykorzystano wartości inkrementów α z tabeli 4.22. Z wcześniej przeprowadzonej analizy obszaru karbonylowego PMMA (punkt 4.1) uzyskano inkrementy: β_{rMrM}^M , β_{mMrM}^M , β_{rMmM}^M , β_{mMmM}^M , natomiast z analizy obszaru karbonylowego PnBA (punkt 4.2) uzyskano inkrementy: β_{rBrB}^B , β_{mBrB}^B , β_{rBmB}^B , β_{mBmB}^B . Pozostałe inkrementy β (Tabela 4.24) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując rozkład pentad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

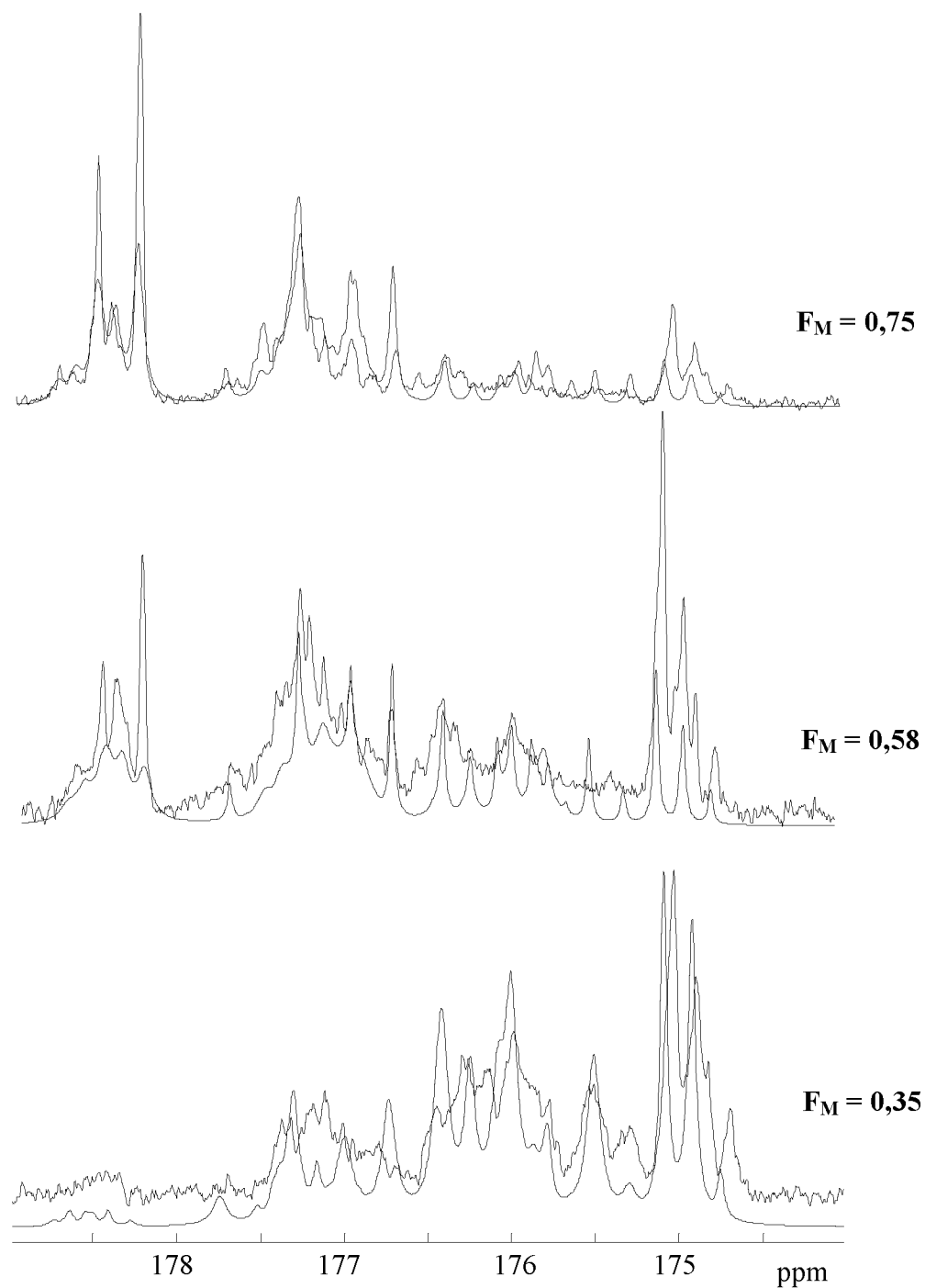
$$\begin{aligned}\delta_{BrBrMrBrB} &= \delta_{0M} + 2\alpha_{rB}^M + 2\beta_{rBrB}^M & \beta_{rBrB}^M &= \frac{\delta_{BrBrMrBrB} - \delta_{0M} - 2\alpha_{rB}^M}{2} \\ \delta_{MrMrBrMrM} &= \delta_{0B} + 2\alpha_{rM}^B + 2\beta_{rMrM}^B & \beta_{rMrM}^B &= \frac{\delta_{MrMrBrMrM} - \delta_{0B} - 2\alpha_{rM}^B}{2}\end{aligned}$$

W tabeli 4.24 przedstawiono wartości wszystkich inkrementów potrzebnych do określenia przesunięć chemicznych triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. W tabeli A3 zamieszczonej w aneksie przedstawiono obliczone przesunięcia chemiczne pentad oraz pozostałych triad. W tabeli A3 przedstawiono również intensywności triad i pentad. Na podstawie uzyskanych danych dokonano symulacji widma zakładając szerokość połówkową

linii 8 Hz w celu dopasowania szerokości linii widma symulowanego do widma eksperymentalnego. (Rysunek 4.35). Na rysunku 4.36 przedstawiono przypisanie linii na poziomie triad i pentad dla kopolimeru o składzie $F_M = 0,58$ dla szerokości połówkowej 1 Hz.

Tabela 4.24 Wartości inkrementów α i β (w ppm) użyte do obliczenia przesunięć chemicznych triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/nBA

$\delta_{0M} = 177,45$	$\delta_{0B} = 174,91$
$\alpha_{rM}^M = 0,538$	$\alpha_{rB}^B = 0,091$
$\alpha_{mM}^M = -0,898$	$\alpha_{mB}^B = -0,071$
$\alpha_{rB}^M = -0,684$	$\alpha_{rM}^B = 0,989$
$\alpha_{mB}^M = -1,255$	$\alpha_{mM}^B = 1,417$
$\beta_{rMrM}^M = -0,126$	$\beta_{rBrB}^B = -0,014$
$\beta_{mMrM}^M = -0,003$	$\beta_{mBrB}^B = 0,031$
$\beta_{rMmM}^M = 0,126$	$\beta_{rBmB}^B = 0,014$
$\beta_{mMmM}^M = 0,076$	$\beta_{mBmB}^B = -0,051$
$\beta_{rBrM}^M = 0,114$	$\beta_{rMrM}^B = -0,197$
$\beta_{mBrM}^M = 0,162$	$\beta_{mMrM}^B = -0,091$
$\beta_{rBmM}^M = -0,272$	$\beta_{rBrM}^B = -0,004$
$\beta_{mBmM}^M = -0,385$	$\beta_{mBrM}^B = 0,007$
$\beta_{rMrB}^M = 0,010$	$\beta_{rMmM}^B = 0,470$
$\beta_{mMrB}^M = -0,011$	$\beta_{mMmM}^B = 0,217$
$\beta_{rBrB}^M = -0,015$	$\beta_{rBmM}^B = 0,009$
$\beta_{mBrB}^M = -0,021$	$\beta_{mBmM}^B = -0,017$
$\beta_{rMmB}^M = 0,100$	$\beta_{rMrB}^B = 0,026$
$\beta_{mMmB}^M = -0,108$	$\beta_{mMrB}^B = 0,012$
$\beta_{rBmB}^M = -0,152$	$\beta_{rMmB}^B = 0,263$
$\beta_{mBmB}^M = -0,216$	$\beta_{mMmB}^B = 0,120$



Rysunek 4.35 Widma sygnału karbonylowego PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz porównane z widmem eksperymentalnym

Porównując widma symulowane na poziomie triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych z widmami eksperymentalnymi (Rysunek 4.35) można stwierdzić bardzo dobrą zgodność przypisania linii. Drobne różnice mogą wynikać z tego, że nie tylko dla czterech wskazanych triad: \overline{MrMrM} , \overline{MmMrM} , \overline{MrMrB} , \overline{MrBrB} w obszarze karbonylowym widma 100 MHz ^{13}C NMR występują rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych, ale również dla innych triad. Brak jednak informacji, które pozwoliły by przypisać jednoznacznie w tych obszarach sygnały na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przypisanie sygnałów i symulacja całego obszaru karbonylowego na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych nie jest uzasadnione na co wskazują wcześniejsze badania homopolimerów. Z badań tych wynika, że w obszarze karbonylowym na widmach ^{13}C NMR obserwuje się znacznie silniejsze efekty konfiguracyjne dla jednostek metakrylanu metylu niż akrylanu *n*-butylu. Można stwierdzić, że dla jednostek metakrylanu metylu obserwujemy efekty konfiguracyjne na poziomie pentad natomiast dla jednostek akrylanu *n*-butylu obserwujemy efekty konfiguracyjne na poziomie triad.

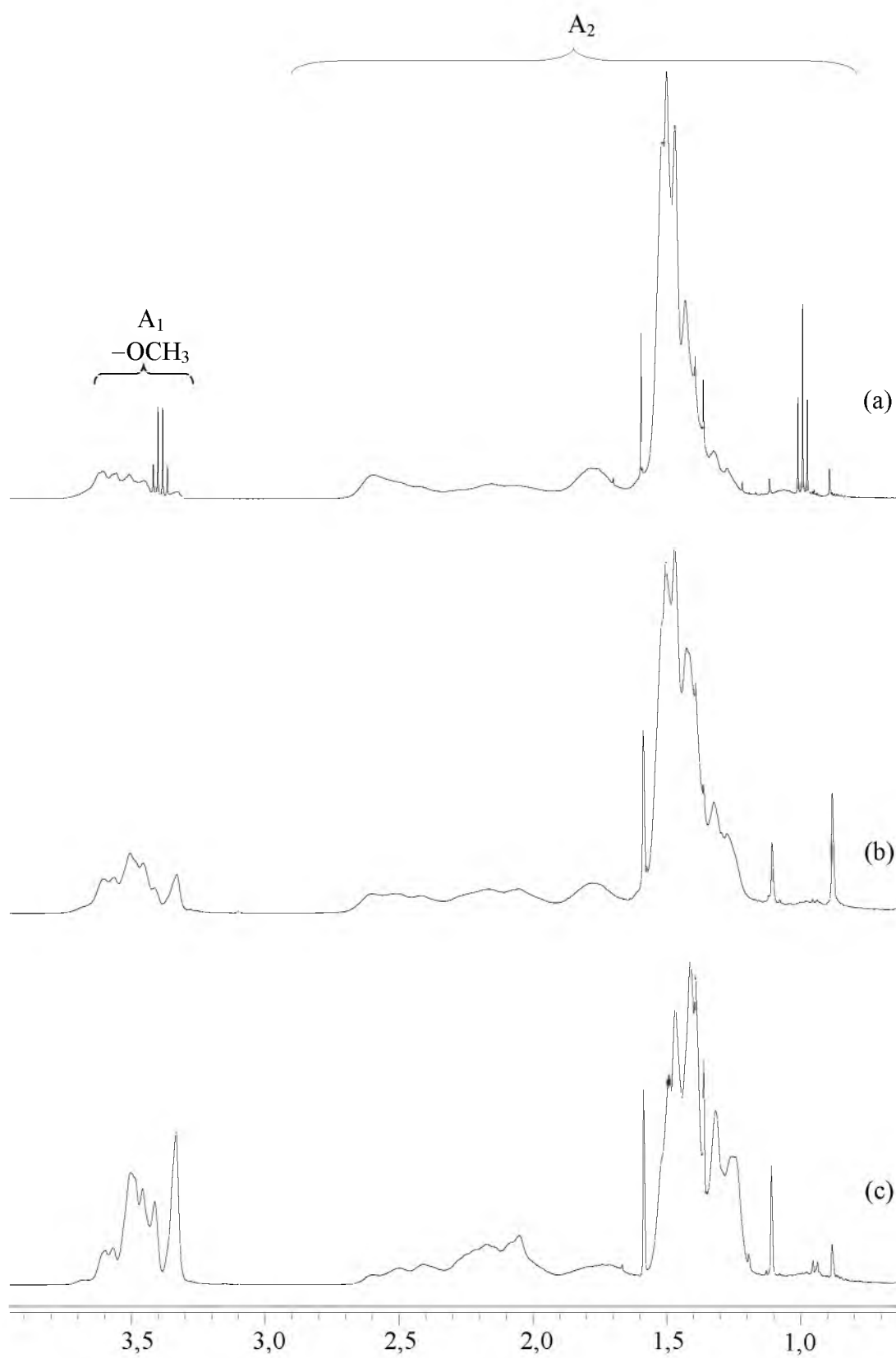
4.5 Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu, PMMA/*t*BA na podstawie obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR

Próbki kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu, PMMA/*t*BA, o różnym składzie otrzymano w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej. Skład wyjściowych mieszanin monomerów obliczono korzystając z równania Alfrey-Goldfingera [1] oraz literaturowych wartości współczynników reaktywności $r_{\text{MMA}} = 3,279$, $r_{\text{tBA}} = 0,410$ [154]. Dla otrzymanych próbek kopolimerów PMMA/*t*BA zarejestrowano widma ^1H NMR w celu określenia rzeczywistego składu. Na widmie 400 MHz ^1H NMR zarejestrowanym w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C obserwujemy w zakresie 3,27-3,57 ppm sygnały odpowiadające protonom grupy $-\text{OCH}_3$, sygnały pozostałych protonów występują w zakresie 0,8-2,6 ppm (Rysunek 4.37).

Obszar $A_1 = 3 \times M$ (gdzie M odpowiada ilości jednostek metakrylanu metylu), natomiast obszar $A_2 = 5 \times M + 12 \times B$ (gdzie M odpowiada ilości jednostek metakrylanu metylu a B ilości jednostek akrylanu *tert*-butylu). Możemy obliczyć skład kopolimeru (F_M – ułamek molowy jednostek metakrylanu metylu w kopolimerze) korzystając z następującego wzoru:

$$F_M = \frac{12 \times A_1}{7 \times A_1 + 3 \times A_2}$$

Korzystając z wyżej wymienionego wzoru obliczono rzeczywisty skład otrzymanych próbek kopolimerów (PMMA/*t*BA) i podano w tabeli 4.25.



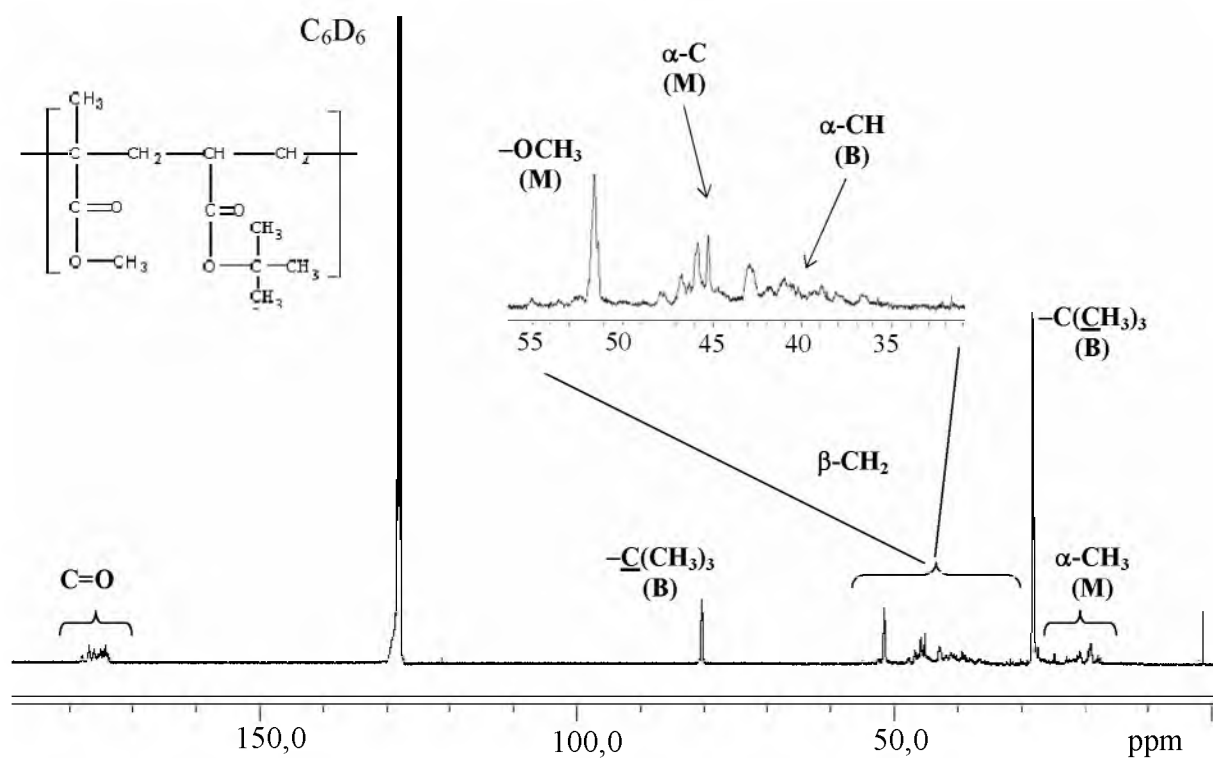
Rysunek 4.37 Zestawienie widm 400 MHz ^1H NMR PMMA/BA o założonym składzie 50/50 a), 60/40 b), 75/25 c)

Tabela 4.25 Skład otrzymanych próbek kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu

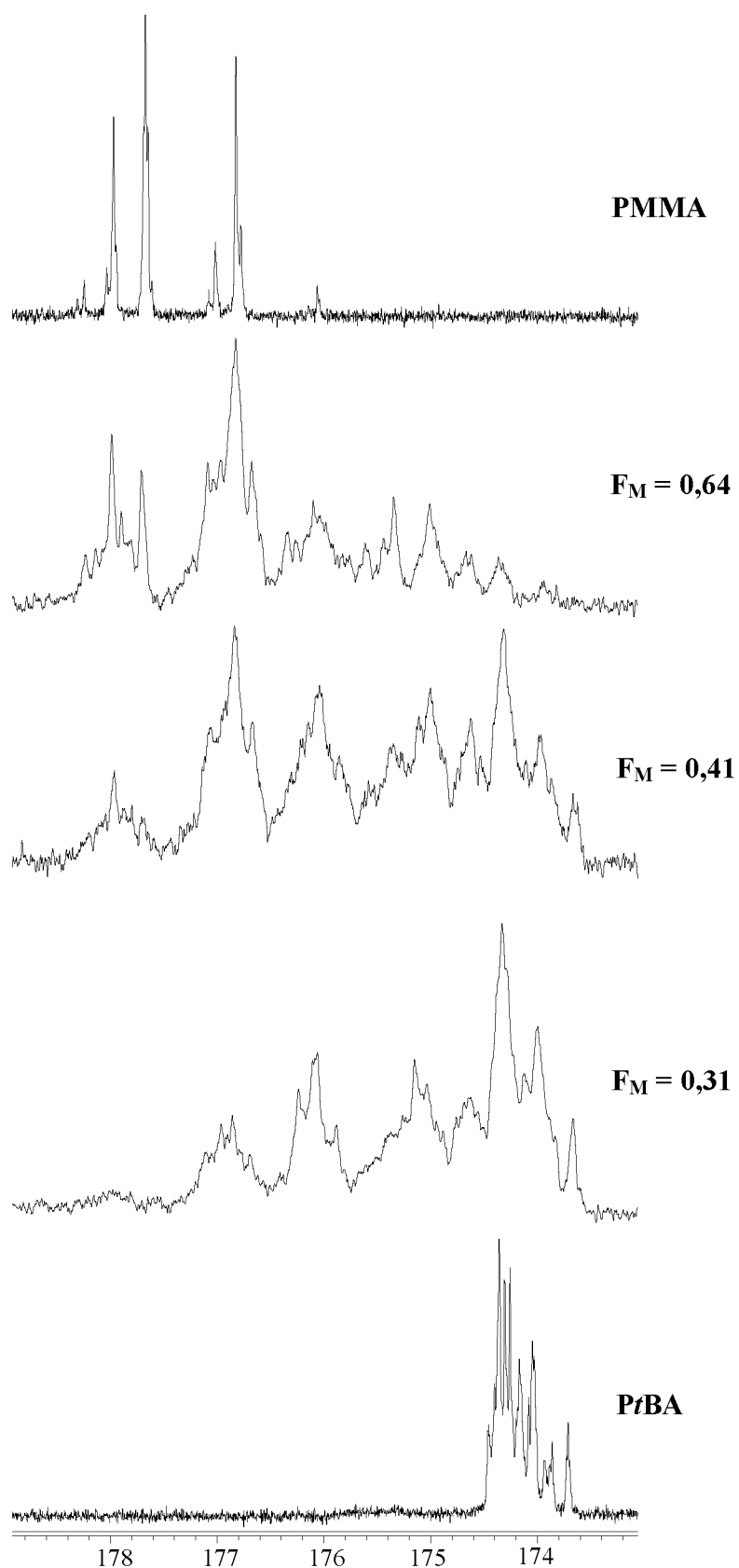
Lp.	Założony skład P(MMA/ <i>t</i> BA) [%]/[%]	Rzeczywisty (obliczony) skład P(MMA/ <i>t</i> BA) [%]/[%]
1	50/50	31/69
2	60/40	41/59
3	75/25	63/37

Różnice pomiędzy założonym składem a rzeczywistym wynikają przede wszystkim, podobnie jak w przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, z różnic w warunkach prowadzenia reakcji kopolimeryzacji. Współczynnik reaktywności w pracy [154] określono na podstawie próbek otrzymanych w wyniku kopolimeryzacji prowadzonej w toluenie, w naszym przypadku jako rozpuszczalnik stosowano keton etylowo-metylowy. W dalszych badaniach różnice te są nieistotne gdyż do obliczeń wykorzystujemy rzeczywisty skład kopolimeru obliczony na podstawie widm ^1H NMR.

Widmo 100 MHz ^{13}C NMR próbek kopolimerów PMMA/*t*BA wykonano w C_6D_6 w temperaturze 40 °C. Na zarejestrowanych widmach (Rysunek 4.38) obserwujemy przy 28,25 ppm pojedynczy sygnał odpowiadający węglom metylowym grupy *tert*-butylowej jednostek akrylanu *tert*-butylu, przy 51,5 ppm obserwujemy pojedynczy sygnał odpowiadający węglom grupy $-\text{OCH}_3$ jednostek metakrylanu metylu, w zakresie 80,2-80,6 ppm obserwujemy słabo rozdzielone sygnały trzeciorzędowego węgla grupy *tert*-butylowej (jednostek akrylanu *tert*-butylu). Pozostałe sygnały wykazują czułość na mikrostrukturę łańcucha. Obserwujemy następujące grupy sygnałów: od 16 do 23 ppm występują sygnały węgli $\alpha\text{-CH}_3$ jednostek metakrylanu metylu, w zakresie od 35 do 56 ppm sygnały węgli $\beta\text{-CH}_2$. Te ostatnie sygnały nakładają się z sygnałami węgli $\alpha\text{-CH}$ (*t*BA) przy ok. 42 ppm i $\alpha\text{-C}$ (MMA) przy ok. 45 ppm oraz z pojedynczym sygnałem grupy $-\text{OCH}_3$ jednostek metakrylanu metylu przy 51,5 ppm. Rozszczepienia sygnałów węgli karbonylowych obserwujemy od 173,5 do 178,5 ppm. Jedynie sygnały węgli $\beta\text{-CH}_2$ i węgli karbonylowych występują zarówno w jednostkach metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu. Analiza sygnałów $\beta\text{-CH}_2$ wymaga edycji widma np. użycia techniki DEPT do rejestracji samych sygnałów metylenowych. Sygnały węgli karbonylowych nie nakładają się z innymi sygnałami, dlatego mogą być bezpośrednio wykorzystane do analizy mikrostrukturalnej. Na rysunku 4.39 przedstawiono zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C PMMA/*t*BA o różnym składzie oraz PMMA i *Pt*BA.



Rysunek 4.38 Widmo 100 MHz ^{13}C NMR PMMA/tBA o składzie $F_M = 0,41$ zarejestrowane w C_6D_6 w temperaturze 40°C



Rysunek 4.39 Zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek PMMA, PMMA/BA o różnym składzie, PtBA zarejestrowanych w C_6D_6 w temperaturze 40 °C

Na rysunku 4.39 przedstawiającym zestawienie obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR próbek PMMA/*t*BA o różnym składzie widoczne są rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Podobnie jak w przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu (punkt 4.4) przypisanie tych pentad (272) należy rozpocząć od analizy widma na poziomie triad. Wykorzystano w tym celu dane z analizy obszarów karbonylowych homopolimerów: PMMA i P*t*BA. Na podstawie danych o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych PMMA (punkt 4.1): $P(mm) = 0,02$, $P(\overline{mr}) = 0,34$, $P(rr) = 0,64$, P*t*BA (otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej) (punkt 4.3): $P(mm) = 0,19$, $P(\overline{mr}) = 0,45$, $P(rr) = 0,36$ oraz danych o składzie kopolimerów dla wszystkich próbek (Tabela 4.25) obliczono rozkład triad kompozycyjno-konfiguracyjnych stosując statystykę Bernoulliego zarówno dla sekwencji konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych. W tabeli 4.26 przedstawiono rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla wszystkich próbek kopolimerów.

Tabela 4.26 Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek kopolimeru PMMA/*t*BA o różnym składzie (F_M)

Sekwencje	Rozkład triad konfiguracyjno-kompozycyjnych		
	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,41$	$F_M = 0,64$
P(BmBmB)	0,0565	0,0353	0,0080
P(BmBrB)	0,1595	0,0997	0,0226
P(BrBrB)	0,1124	0,0702	0,0159
P(BmMmB)	0,0224	0,0217	0,0126
P(BmMrB)	0,0702	0,0679	0,0394
P(BrMrB)	0,0549	0,0531	0,0308
P(MmBmB)	0,0477	0,0461	0,0268
P(MmBrB)	0,0673	0,0651	0,0378
P(MrBmB)	0,0747	0,0722	0,0419
P(MrBrB)	0,1053	0,1018	0,0591
P(MmMmB)	0,0098	0,0146	0,0218
P(MmMrB)	0,0153	0,0229	0,0341
P(MrMmB)	0,0418	0,0626	0,0931
P(MrMrB)	0,0655	0,0980	0,1457
P(MmBmM)	0,0100	0,0150	0,0224
P(MmBrM)	0,0315	0,0471	0,0701
P(MrBrM)	0,0246	0,0369	0,0548
P(MmMmM)	0,0010	0,0024	0,0094
P(MmMrM)	0,0091	0,0212	0,0806
P(MrMrM)	0,0195	0,0452	0,1719

Symulacja widma wymaga określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przesunięcia triad obliczono i w tym przypadku na podstawie obliczeń inkrementalnych. Do obliczenia przesunięć dwudziestu triad potrzebnych jest 8 inkrementów α oraz wartości przesunięć wyjściowych δ_{0M} i δ_{0B} . Wartości δ_{0M} i δ_{0B} to środki obszarów karbonylowych homopolimerów, które wynoszą odpowiednio 177,1 ppm dla PMMA i 174,05 ppm dla P*t*BA. Z wcześniejszych analiz dotyczących homopolimerów uzyskano wartości inkrementów α_{rM}^M i α_{mM}^M dla PMMA (punkt 4.1), α_{rB}^B i α_{mB}^B dla P*t*BA (punkt 4.3) (Tabela 4.27). Pozostałe cztery inkreменты α (Tabela 4.27) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując rozkład triad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BrMrB} &= \delta_{0M} + 2\alpha_{rB}^M & \alpha_{rB}^M &= \frac{\delta_{BrMrB} - \delta_{0M}}{2} \\ \delta_{MrBrM} &= \delta_{0B} + 2\alpha_{rM}^B & \alpha_{rM}^B &= \frac{\delta_{MrBrM} - \delta_{0B}}{2}\end{aligned}$$

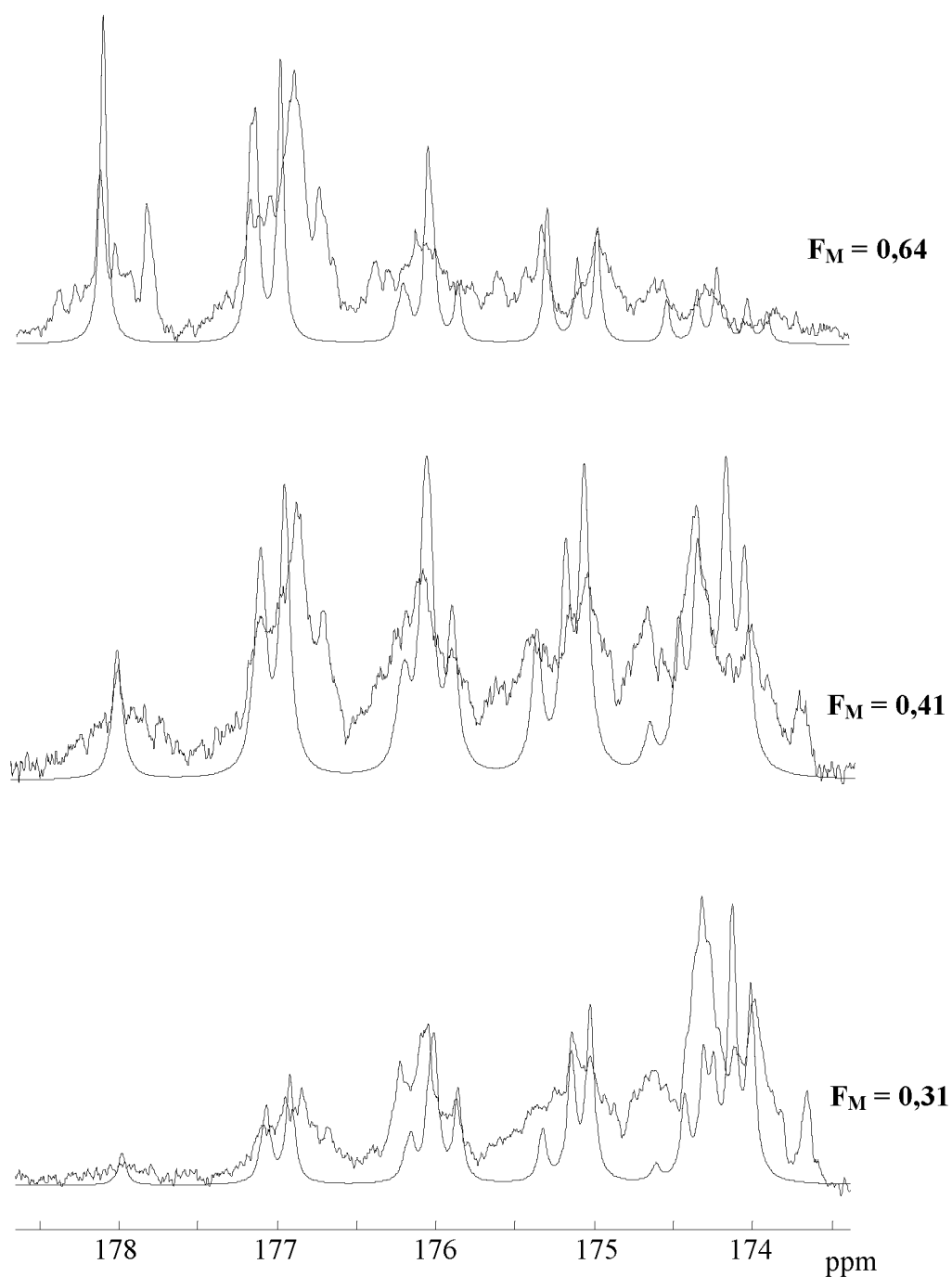
Tabela 4.27 Wartości inkrementów α (w ppm) dla triad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/*t*BA

$\delta_{0M} = 177,1$	$\delta_{0B} = 174,05$
$\alpha_{rM}^M = 0,439$	$\alpha_{rB}^B = -0,019$
$\alpha_{mM}^M = -0,439$	$\alpha_{mB}^B = 0,098$
$\alpha_{rB}^M = -0,620$	$\alpha_{rM}^B = 0,995$
$\alpha_{mB}^M = -0,472$	$\alpha_{mM}^B = 0,280$

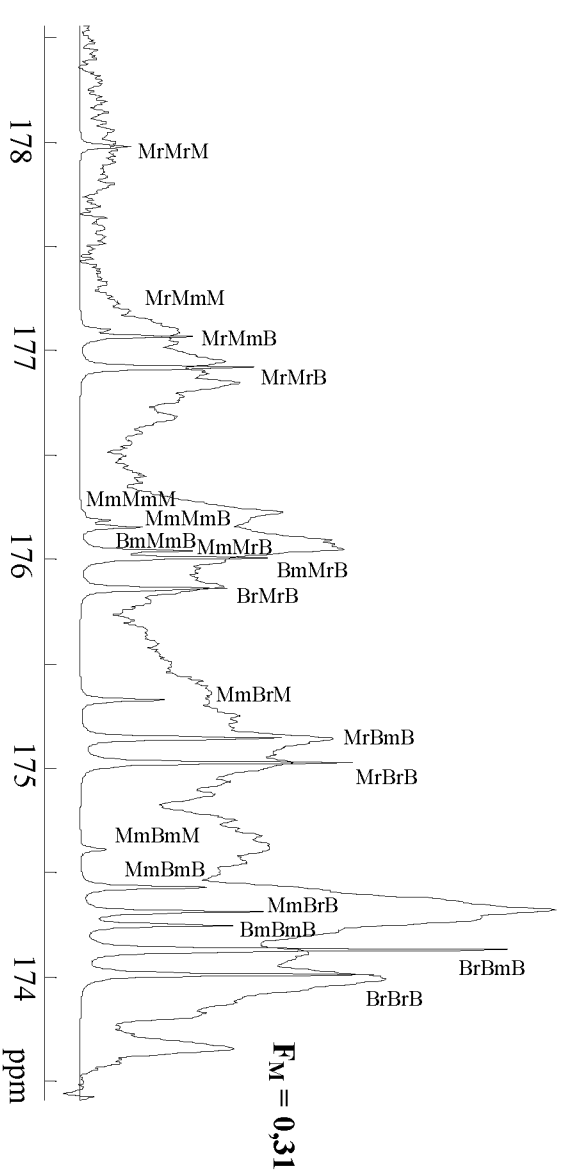
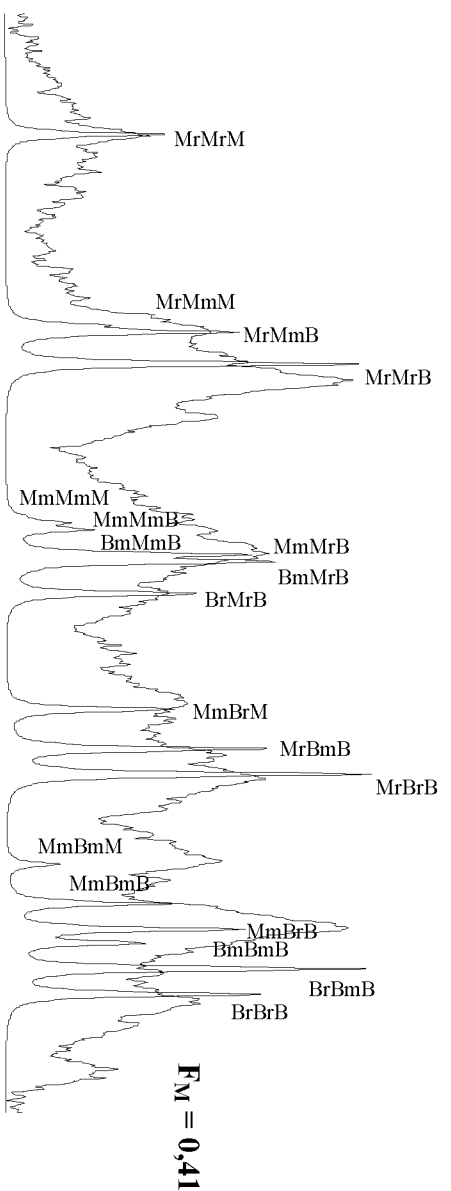
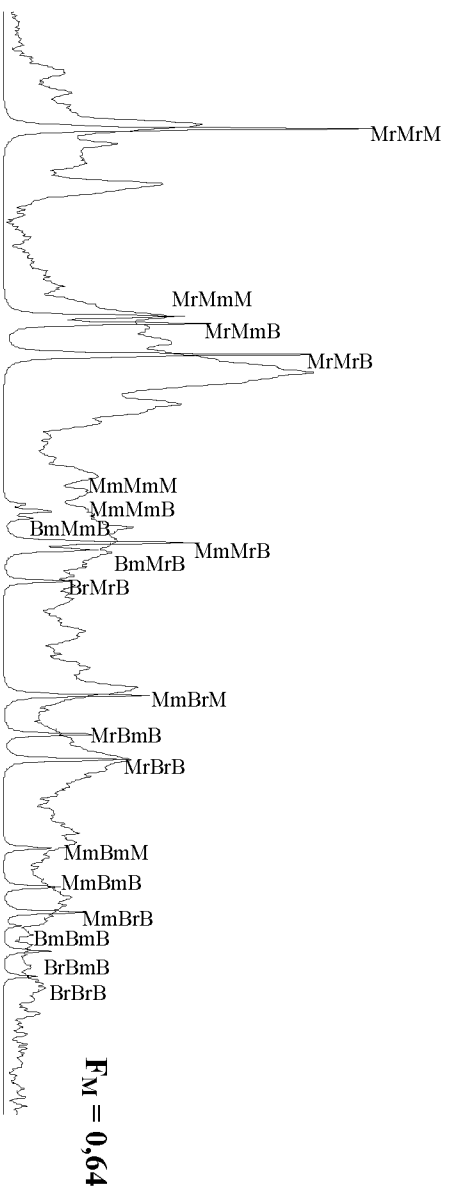
W tabeli 4.28 przedstawiono przesunięcia chemiczne triad konfiguracyjno-kompozycyjnych, w tabeli również przedstawiono intensywności poszczególnych triad. Wykorzystując dane zawarte w tabeli 4.28 oraz zakładając szerokość połówkową 8 Hz dokonano symulacji widm (Rysunek 4.40). Symulacja przy szerokości połówkowej 2 Hz pozwala na czytelne przedstawienia położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 4.41).

Tabela 4.28 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego PMMA/tBA o różnym składzie (F_M) na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych

Sekwencje	Udziały triad konfiguracyjno-kompozycyjnych			δ [ppm]
	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,41$	$F_M = 0,64$	
P(BmBmB)	565	353	80	174,25
P($\overline{\text{BmBrB}}$)	1595	997	226	174,13
P(BrBrB)	1124	702	159	174,01
P(BmMmB)	224	217	126	176,15
P($\overline{\text{BmMrB}}$)	702	679	394	176,00
P(BrMrB)	549	531	308	175,86
P($\overline{\text{MmBmB}}$)	477	461	268	174,43
P($\overline{\text{MmBrB}}$)	673	651	378	174,31
P($\overline{\text{MrBmB}}$)	747	722	419	175,14
P($\overline{\text{MrBrB}}$)	1053	1018	591	175,02
P($\overline{\text{MmMmB}}$)	98	146	218	176,18
P($\overline{\text{MmMrB}}$)	153	229	341	176,04
P($\overline{\text{MrMmB}}$)	418	626	931	177,06
P($\overline{\text{MrMrB}}$)	655	980	1457	176,91
P(MmBmM)	100	150	224	174,61
P($\overline{\text{MmBrM}}$)	315	471	701	175,32
P(MrBrM)	246	369	548	176,00
P(MmMmM)	10	24	94	176,22
P($\overline{\text{MmMrM}}$)	91	212	806	177,10
P(MrMrM)	195	452	1719	177,98



Rysunek 4.40 Widma sygnału karbonylowego PMMA/tBA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz porównane z widmami eksperymentalnymi



Rysunek 4.41 Widma sygnału karbonylowego PMMA/BA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości półkowej 2 Hz porównane z widmem eksperymentalnym (z przypisanymi sekwencjami)

Porównanie widma sygnału karbonylowego PMMA/*t*BA o różnym składzie, symulowane na poziomie triad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokość połówkowej 8 Hz, z widmem eksperymentalnym przedstawione na rysunku 4.40 pozwala stwierdzić, że wyraźne różnice między tymi widmami wynikają z dalszych rozszczepień na pentady konfiguracyjno-kompozycyjne. Wniosek ten jest zgodny z wcześniejszą analizą obszarów karbonylowych widm 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanych w deuterowanym benzenie dla homopolimerów otrzymanych w wyniku polimeryzacji rodnikowej. W obszarze karbonylowym widma ^{13}C NMR PMMA widoczne są rozszczepienia na poziomie pentad i heptad konfiguracyjnych (punkt 4.1), podobnie w obszarze karbonylowym widma ^{13}C NMR *Pt*BA widoczne są rozszczepienia na poziomie pentad i heptad.

Wykorzystując dane o rozkładzie triad konfiguracyjnych homopolimerów oraz na podstawie składu kopolimerów obliczono rozkład sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla próbek kopolimerów o różnym składzie (Tabela A4 zamieszczona w aneksie). Przesunięcia chemiczne pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych uzyskano korzystając z obliczeń inkrementalnych. Do obliczeń wykorzystano wartości inkrementów α z tabeli 4.27. Z wcześniej przeprowadzonej analizy obszaru karbonylowego PMMA (punkt 4.1) uzyskano inkreментy: β_{rMrM}^M , β_{mMrM}^M , β_{rMmM}^M , β_{mMmM}^M , natomiast z analizy obszaru karbonylowego *Pt*BA (punkt 4.3) uzyskano inkreментy: β_{rBrB}^B , β_{mBrB}^B , β_{rBmB}^B , β_{mBmB}^B . Pozostałe inkreментy β (Tabela 4.29) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując rozkład pentad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

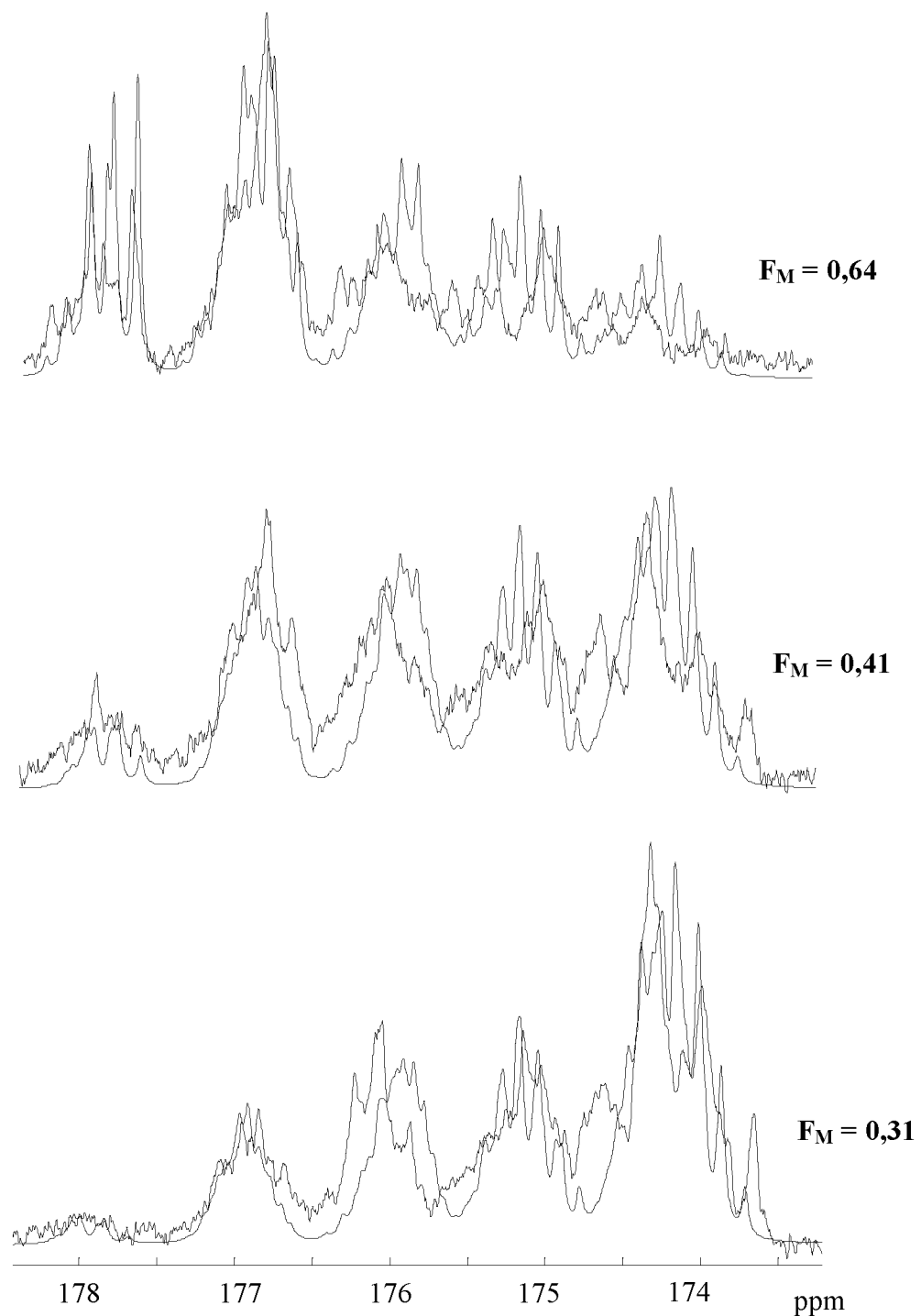
$$\begin{aligned}\delta_{BrBrMrBrB} &= \delta_{0M} + 2\alpha_{rB}^M + 2\beta_{rBrB}^M & \beta_{rBrB}^M &= \frac{\delta_{BrBrMrBrB} - \delta_{0M} - 2\alpha_{rB}^M}{2} \\ \delta_{MrMrBrMrM} &= \delta_{0B} + 2\alpha_{rM}^B + 2\beta_{rMrM}^B & \beta_{rMrM}^B &= \frac{\delta_{MrMrBrMrM} - \delta_{0B} - 2\alpha_{rM}^B}{2}\end{aligned}$$

Z powodu braku jednoznacznych informacji dotyczących położenia niektórych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych, które pozwoliłyby obliczyć inkreментy β oszacowano ich wartość, wykorzystując wartości literaturowe analogicznych inkrementów dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62] (Tabela 4.29). W tabeli A4 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład sekwencji na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone na podstawie inkrementów zawartych w tabeli 4.29.

Tabela 4.29 Wartości inkrementów α i β (w ppm) użyte do obliczenia przesunięć chemicznych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/tBA

$\delta_{0M} = 177,1$	$\delta_{0B} = 174,05$
$\alpha_{rM}^M = 0,439$	$\alpha_{rB}^B = -0,019$
$\alpha_{mM}^M = -0,439$	$\alpha_{mB}^B = 0,098$
$\alpha_{rB}^M = -0,620$	$\alpha_{rM}^B = 0,995$
$\alpha_{mB}^M = -0,472$	$\alpha_{mM}^B = 0,280$
$\beta_{rMrM}^M = -0,149$	$\beta_{rBrB}^B = 0,148$
$\beta_{mMrM}^M = -0,166$	$\beta_{mBrB}^B = 0,106$
$\beta_{rMmM}^M = 0,149$	$\beta_{rBmB}^B = -0,148$
$\beta_{mMmM}^M = 0,135$	$\beta_{mBmB}^B = -0,106$
$\beta_{rBrM}^M = 0,057$	$\beta_{rMrM}^B = -0,098$
$\beta_{mBrM}^M = 0,081$	$\beta_{mMrM}^B = -0,045$
$\beta_{rBmM}^M = -0,136$	$\beta_{rBrM}^B = -0,002$
$\beta_{mBmM}^M = -0,192$	$\beta_{mBrM}^B = 0,003$
$\beta_{rMrB}^M = 0,005$	$\beta_{rMmM}^B = 0,235$
$\beta_{mMrB}^M = -0,005$	$\beta_{mMmM}^B = 0,108$
$\beta_{rBrB}^M = -0,007$	$\beta_{rBmM}^B = 0,004$
$\beta_{mBrB}^M = -0,010$	$\beta_{mBmM}^B = -0,008$
$\beta_{rMmB}^M = 0,050$	$\beta_{rMrB}^B = 0,013$
$\beta_{mMmB}^M = -0,054$	$\beta_{mMrB}^B = 0,006$
$\beta_{rBmB}^M = -0,076$	$\beta_{rMmB}^B = 0,131$
$\beta_{mBmB}^M = -0,108$	$\beta_{mMmB}^B = 0,060$

Na podstawie danych zawartych w tabeli A4 zamieszczonej w aneksie wykonano symulacje obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR PMMA/*t*BA (Rysunek 4.42). W celu dopasowania widma symulowanego do widma eksperymentalnego zastosowano szerokość połówkową 8 Hz a wartości intensywności pentad obliczono przez przemnożenie rozkładu sekwencji przez odpowiedni współczynnik.



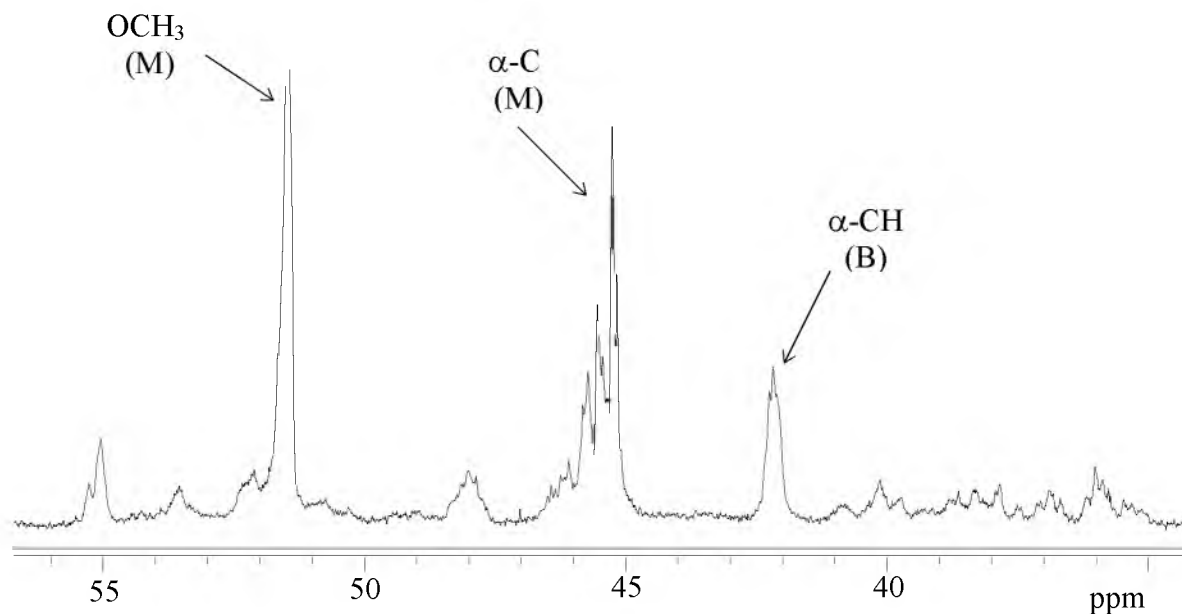
Rysunek 4.42 Widma sygnału karbonylowego PMMA/tBA o różnym składzie (F_M) symulowane na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz porównane z widmem eksperymentalnym

Symulacja sygnału karbonylowego na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla wszystkich próbek kopolimerów (Rysunek 4.42) dała dobre rezultaty. Potwierdza to nasze wcześniejsze założenie, że zarówno dla jednostek metakrylanu metylu jak i jednostek akrylanu *tert*-butylu obserwujemy efekty kompozycyjne i konfiguracyjne. O ile efekty konfiguracyjne dla jednostek metakrylanu metylu są zawsze widoczne to wielkość obserwowanych efektów konfiguracyjnych dla jednostek akrylanu *tert*-butylu i *n*-butylu jest zróżnicowane. Obserwujemy widoczną różnicę pomiędzy obserwowanymi efektami konfiguracyjnymi dla jednostek akrylanu *n*-butylu dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu (punkt 4.4) ale nie występują tak silnie jak w przypadku jednostek akrylanu *tert*-butylu.

4.6 Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, PMMA/*n*BA na podstawie sygnałów węgla β -CH₂ widm ¹³C NMR

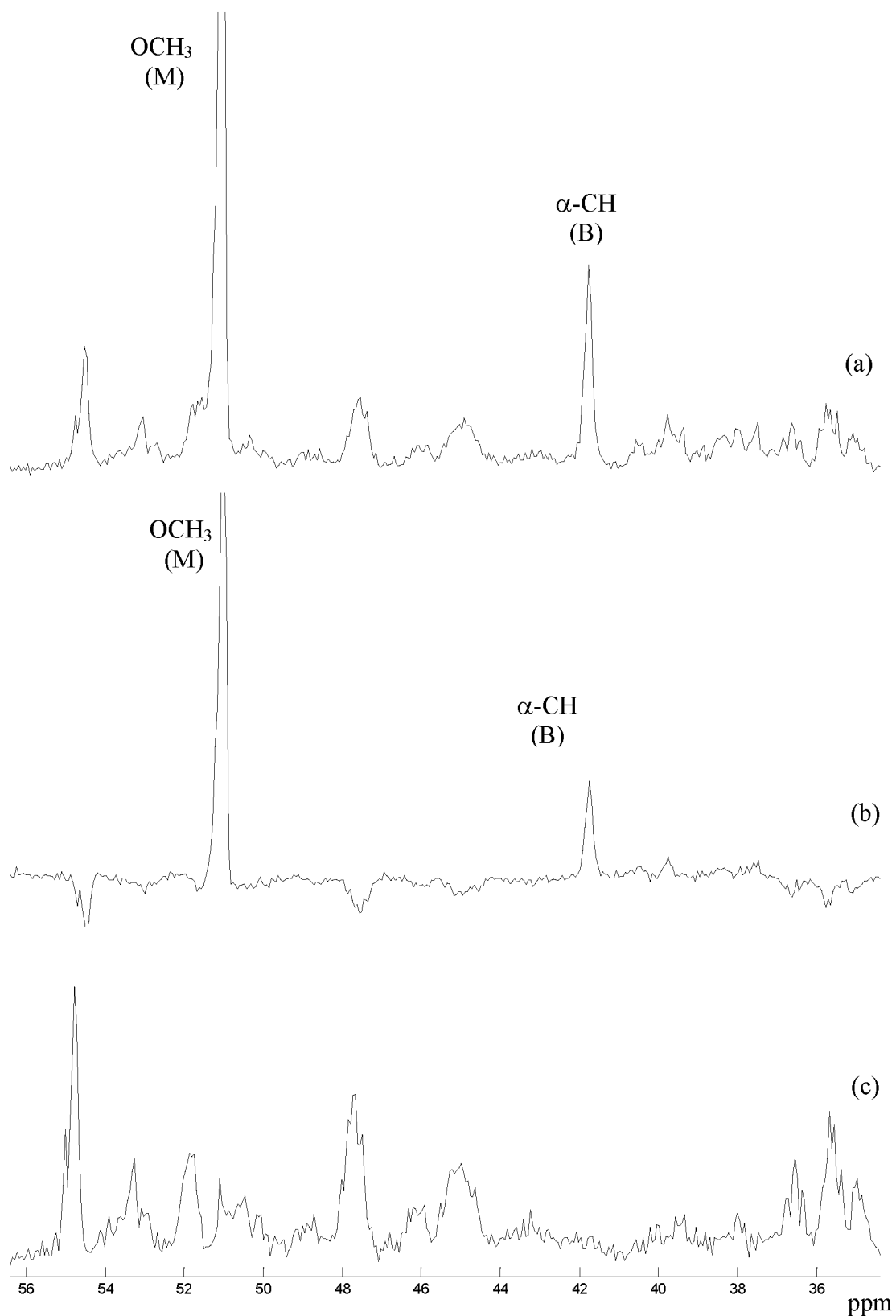
Dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, PMMA/*n*BA, elementami wnoszącymi zróżnicowanie konfiguracyjne łańcucha są asymetryczne węgle czwartorzędowe w głównym łańcuchu. Sekwencje parzyste obserwujemy więc na rozszczepieniach sygnałów węgla β -CH₂ a sekwencje nieparzyste na sygnałach pozostałych węgli α i węglach z nim połączonych. Jedynie sygnały węgla β -CH₂ i węgli karbonylowych występują zarówno w jednostkach metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu dlatego są ważnym obiektem badań. Analiza obszaru karbonylowego PMMA/*n*BA pozwoliła przypisać sekwencje nieparzyste na poziomie triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. W celu dokonania pełnej analizy oraz weryfikacji należy dokonać przypisania sekwencji parzystych analizując rozszczepienia sygnału węgla β -CH₂.

Na widmie 100 MHz ¹³C NMR PMMA/*n*BA zarejestrowanym w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C sygnały węgla β -CH₂ występują w zakresie od 35 do 55 ppm. Sygnały te nakładają się z sygnałami węgla α -CH jednostek akrylanu *n*-butylu ok. 42 ppm i α -C jednostek metakrylanu metylu ok. 45 ppm oraz z sygnałami -OCH₃ jednostek metakrylanu metylu przy ok. 52 ppm (Rysunek 4.43).



Rysunek 4.43 Zakres występowania węgli β -CH₂ widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA/*n*BA o składzie $F_M = 0,58$ zarejestrowane w C_6D_6 w temperaturze 40 °C

Analiza mikrostrukturalna sygnałów β -CH₂ wymaga rozdzielenia tych sygnałów poprzez edycję widm DEPT. Dlatego dla próbki kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu o składzie $F_M = 0,58$ zarejestrowano widma DEPT45 i DEPT 135. Na widmie DEPT45 nie są widoczne czwartorzędowe węgle (Rysunek 4.44a) co pozwala wyeliminować z badanego zakresu węgle α -C jednostek metakrylanu metylu. Natomiast na widmie DEPT135 sygnały węgli CH₃ i CH są dodatnie natomiast węgli CH₂ ujemne a sygnały węgli czwartorzędowych są również eliminowane. W naszym przypadku sygnały -OCH₃ jednostek metakrylanu metylu i α -CH jednostek akrylanu *n*-butylu są dodatnie natomiast sygnały węgli β -CH₂ są ujemne; sygnałów węgli α -C jednostek metakrylanu metylu nie obserwujemy (Rysunek 4.44b). Edycja tych widm, polegająca na odjęciu od widma DEPT45 widma DEPT135, pozwala uzyskać widmo z samymi sygnałami węgli β -CH₂ (Rysunek 4.44c).



Rysunek 4.44 Zakres występowania węgli $\beta\text{-CH}_2$ PMMA/*n*BA ($F_M = 0,58$) widma DEPT 45 (a), DEPT135 (b), sygnały węgli $\beta\text{-CH}_2$ oddzielone od pozostałych (c), (widma zarejestrowano w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C)

Na rysunku 4.44c widoczne są rozszczepienia sygnału węgla β -CH₂ widma 100 MHz ¹³C NMR próbki kopolimeru PMMA/*n*BA ($F_M = 0,58$) na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Analiza sygnału β -CH₂, podobnie jak w przypadku obszaru karbonylowego, polegał na przypisaniu liniom widma odpowiednich sekwencji i przeprowadzeniu symulacji widma. Na podstawie danych o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych PMMA (punkt 4.1): $P(mm) = 0,02$, $P(\overline{mr}) = 0,34$, $P(rr) = 0,64$, *Pn*BA (punkt 4.2): $P(mm) = 0,08$, $P(\overline{mr}) = 0,38$, $P(rr) = 0,54$ dla badanego kopolimeru o składzie $F_M = 0,58$ obliczono rozkład diad i tetrad kompozycyjno-konfiguracyjnych stosując statystykę Bernoulliego dla obu rodzajów sekwencji. W tabeli A5 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład diad i tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Symulacja widma wymaga; oprócz znajomości intensywności linii, określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przesunięcia tetrad obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Do obliczenia przesunięć 72 tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych potrzebne są wartości 4 inkrementów α oraz 16 inkrementów β , wartość δ_0 przyjęto jako środek obszaru występowania sygnałów węgla β -CH₂ i wynosiła 45,0 ppm. Inkrementy α (Tabela 4.30) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując obszary występowania sygnałów β -CH₂ odpowiednich homopolimerów oraz rozkład diad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BmB} &= \delta_0 + 2\alpha_{mB} & \alpha_{mB} &= \frac{\delta_{BmB} - \delta_0}{2} \\ \delta_{MrM} &= \delta_0 + 2\alpha_{rM} & \alpha_{rM} &= \frac{\delta_{MrM} - \delta_0}{2}\end{aligned}$$

Inkrementy β (Tabela 4.30) obliczono z widma kopolimeru wykorzystując rozkład tetrad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BmBmBmB} &= \delta_0 + 2\alpha_{mB} + 2\beta_{mBmB} & \beta_{mBmB} &= \frac{\delta_{BmBmBmB} - 2\alpha_{mB} - \delta_0}{2} \\ \delta_{MrMrMrM} &= \delta_0 + 2\alpha_{rM} + 2\beta_{rMrM} & \beta_{rMrM} &= \frac{\delta_{MrMrMrM} - 2\alpha_{rM} - \delta_0}{2}\end{aligned}$$

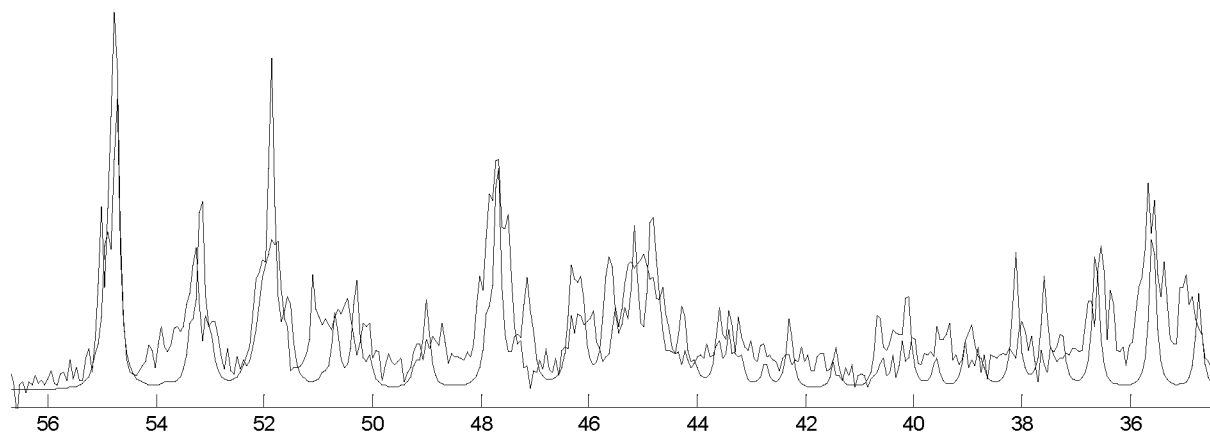
Z powodu braku jednoznacznych informacji dotyczących położenia niektórych tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych, które pozwoliłyby obliczyć inkrementy β oszacowano ich wartość, wykorzystując wartości literaturowe analogicznych inkrementów dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62] (Tabela 4.30). W tabeli A6 zamieszczonej w aneksie

przedstawiono rozkład sekwencji na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone na podstawie inkrementów zawartych w tabeli 4.30.

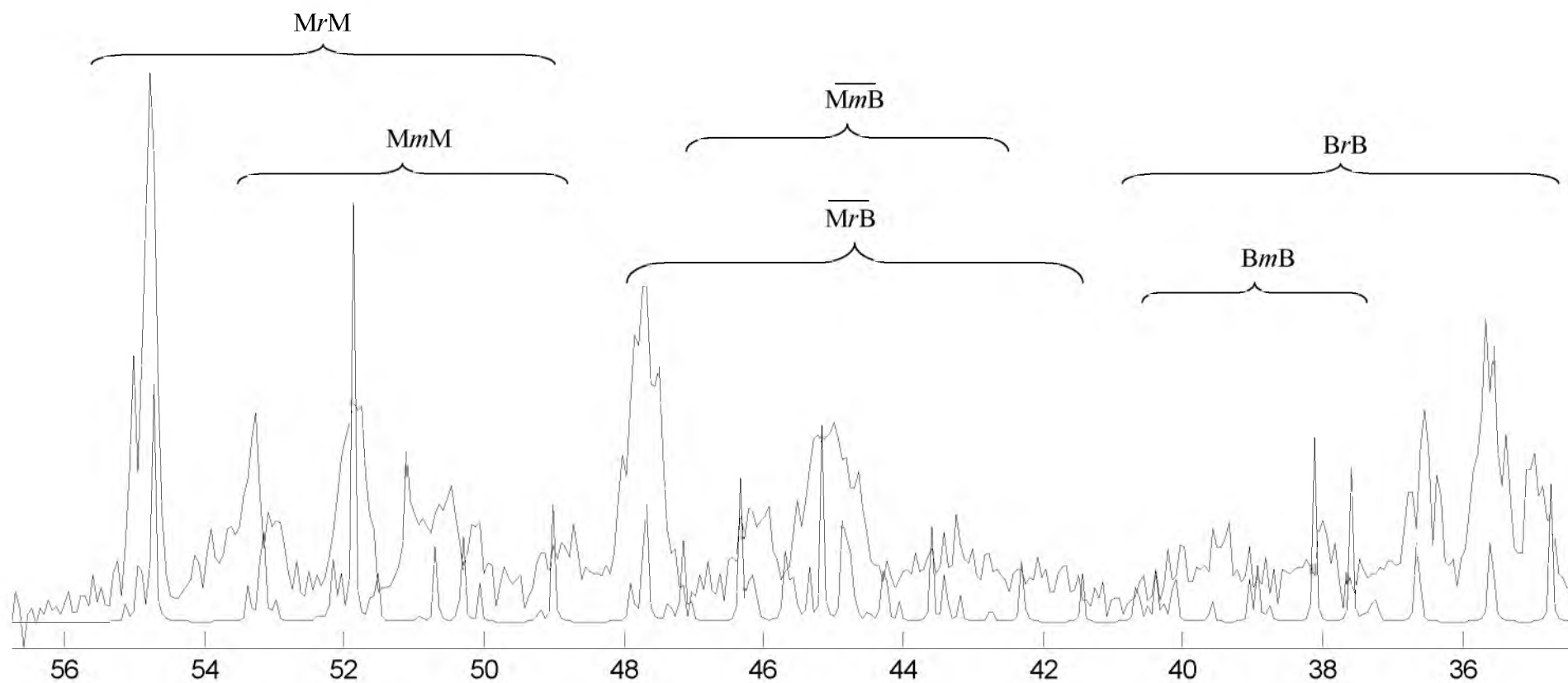
Tabela 4.30 Wartości inkrementów α i β (w ppm) użyte do obliczenia przesunięć chemicznych tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/*n*BA

$\delta_0 = 45.0$	
$\alpha_{mB} = -2,75$	$\alpha_{mM} = 3,50$
$\alpha_{rB} = -3,30$	$\alpha_{rM} = 3,70$
$\beta_{mBmB} = -1,15$	$\beta_{mMmB} = -0,55$
$\beta_{mBrB} = -0,95$	$\beta_{mMrB} = -1,40$
$\beta_{mBmM} = 0,50$	$\beta_{mMmM} = 0,90$
$\beta_{mBrM} = 0,40$	$\beta_{mMrM} = 0,08$
$\beta_{rBmB} = -2,25$	$\beta_{rMmB} = -0,40$
$\beta_{rBrB} = -1,40$	$\beta_{rMrB} = -1,70$
$\beta_{rBmM} = 0,60$	$\beta_{rMmM} = 1,35$
$\beta_{rBrM} = 1,13$	$\beta_{rMrM} = 1,16$

Wykorzystując dane zawarte w tabeli A6 zamieszczonej w aneksie oraz zakładając szerokość połówkową 8 Hz dokonano symulacji widma (Rysunek 4.45). Symulacja przy szerokości połówkowej 3 Hz pozwala na czytelne przedstawienia położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 4.46).



Rysunek 4.45 Widmo sygnału β -CH₂ PMMA/*n*BA o składzie $F_M = 0,58$ symulowane na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz porównane z widmami eksperymentalnymi



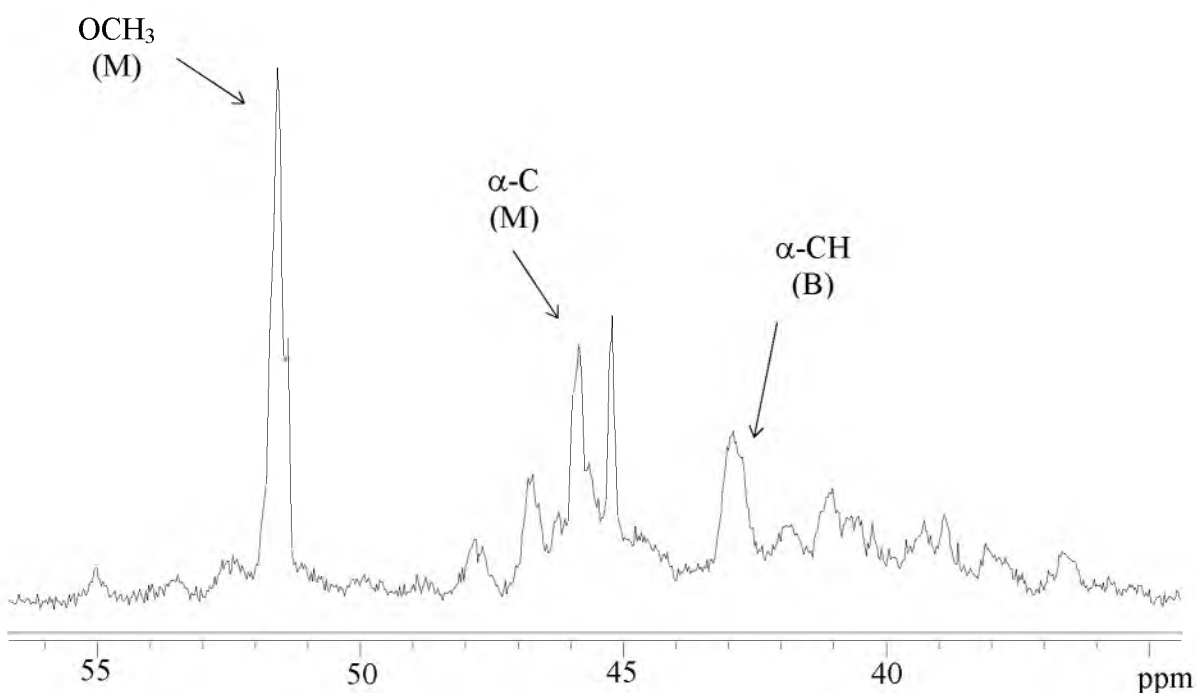
Rysunek 4.46 Widmo sygnału β -CH₂ PMMA/*n*BA o składzie $F_M = 0.58$ symulowane na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 3 Hz porównane z widmem eksperymentalnym.

Szerokość połówkowa 8 Hz daje dobrą zgodność widma symulowanego z widmem eksperymentalnym. Na widmie widoczne są efekty konfiguracyjne i kompozycyjne na poziomie tetrad dla jednostek metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu. Różnice pomiędzy widmem symulowanym a eksperymentalnym wynikają z dalszych rozszczepień na poziomie heksad.

4.7 Badania mikrostrukturalne kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu, PMMA/*t*BA na podstawie sygnałów węgla β -CH₂ widm ^{13}C NMR

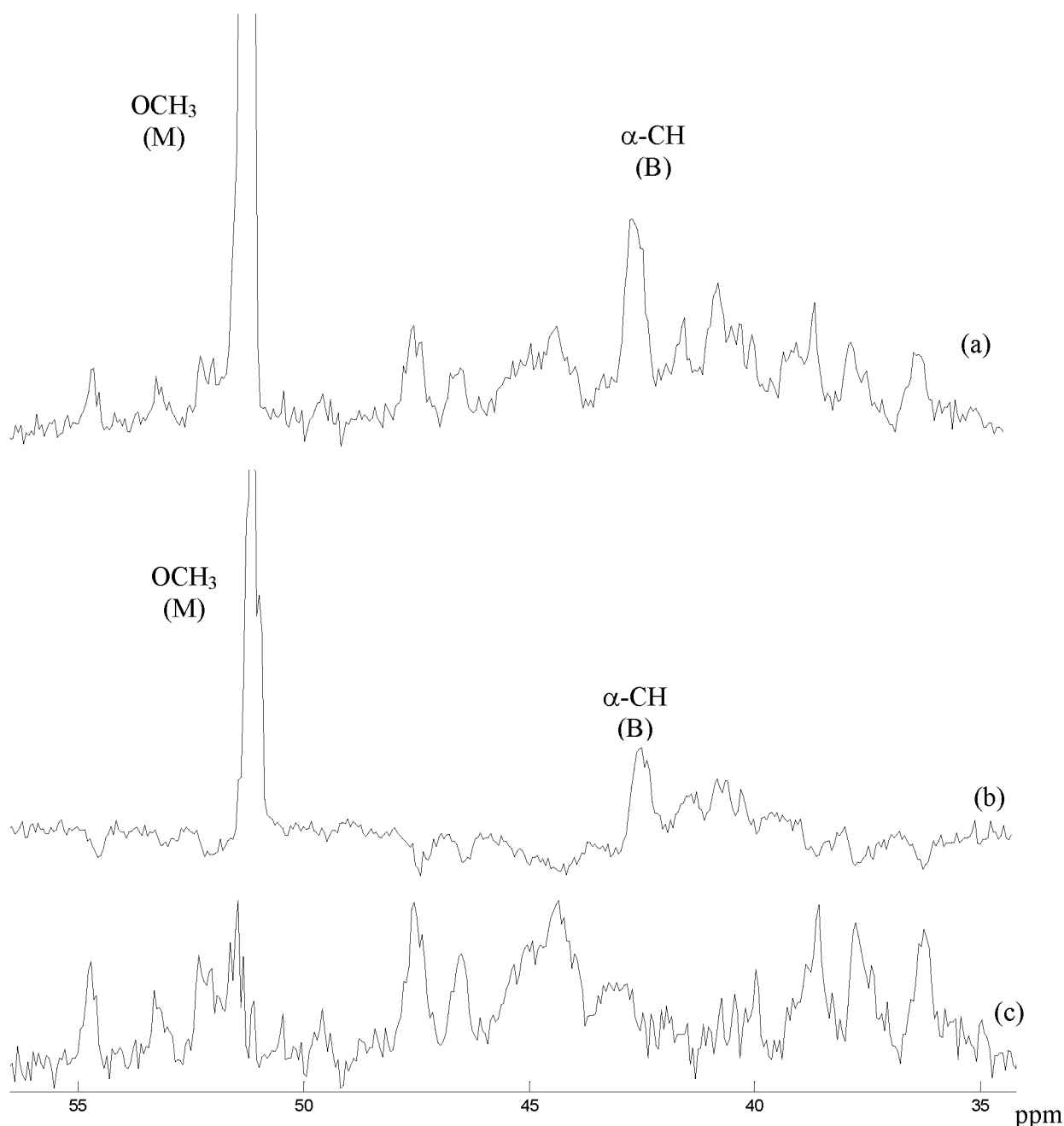
Na podstawie analizy obszarów karbonylowych widm ^{13}C NMR poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)], PMMA/*t*BA, dokonano przypisania sekwencji nieparzystych na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Pełna analiza mikrostruktury danego kopolimeru powinna opierać się na przypisaniu sekwencji parzystych i nieparzystych. Sekwencje parzyste dla PMMA/*t*BA obserwujemy na sygnałach węgla β -CH₂ głównego łańcucha.

Na widmie 100 MHz ^{13}C NMR PMMA/*t*BA zarejestrowanym w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C sygnały węgla β -CH₂ występują w zakresie od 35 do 56 ppm. Sygnały te nakładają się z sygnałami węgla α -CH jednostek akrylanu *tert*-butylu ok. 42 ppm i α -C jednostek metakrylanu metylu ok. 45 ppm oraz z sygnałami -OCH₃ jednostek metakrylanu metylu przy ok. 51,5 ppm (Rysunek 4.47).



Rysunek 4.47 Zakres występowania węgla β -CH₂ widma 100 MHz ^{13}C NMR PMMA/*t*BA o składzie $F_M = 0,41$ zarejestrowane w C_6D_6 w temperaturze 40 °C

Analiza mikrostrukturalna sygnałów β -CH₂ wymaga rozdzielania tych sygnałów poprzez edycje widm DEPT. Dlatego dla próbki kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu o składzie $F_M = 0,41$ zarejestrowano widma DEPT45 (Rysunek 4.48a) i DEPT 135 (Rysunek 4.48b). Edycja tych widm polegająca na odjęciu od widma DEPT45 widma DEPT135 pozwala uzyskać widmo z sygnałami węgla β -CH₂ (Rysunek 4.48c).



Rysunek 4.48 Zakres występowania węgla β -CH₂ PMMA/*t*BA ($F_M = 0,41$) widma DEPT 45 (a), DEPT135 (b), sygnały węgla β -CH₂ oddzielone od pozostałych (c), (widma zarejestrowano w deuterowanym benzenie w temperaturze 40 °C)

Na rysunku 4.48c widoczne są rozszczepienia sygnału węgla β -CH₂ widma 100 MHz ¹³C NMR próbki kopolimeru PMMA/tBA ($F_M = 0,41$) na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Analiza sygnału β -CH₂ podobnie jak w przypadku obszaru karbonylowego polegał na przypisaniu liniom widma odpowiednich sekwencji i przeprowadzeniu symulacji widma. Na podstawie danych o rozkładzie sekwencji konfiguracyjnych PMMA (punkt 4.1): $P(mm) = 0,02$, $P(\overline{mr}) = 0,34$, $P(rr) = 0,64$, PtBA (otrzymanego na drodze polimeryzacji rodnikowej) (punkt 4.3): $P(mm) = 0,19$, $P(\overline{mr}) = 0,45$, $P(rr) = 0,36$ dla próbki PMMA/tBA o składzie $F_M = 0,41$ obliczono rozkład diad i tetrad kompozycyjno-konfiguracyjnych stosując statystykę Bernoulliego zarówno dla sekwencji konfiguracyjnych jak i kompozycyjnych. W tabeli A7 zamieszczonej w aneksie przedstawiono rozkład diad i tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych.

Symulacja widma wymaga; oprócz znajomości intensywności linii, określenia wartości przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przesunięcia tetrad obliczono na podstawie obliczeń inkrementalnych. Do obliczenia przesunięć 72 tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych potrzebne są wartości 4 inkrementów α oraz 16 inkrementów β , wartość δ_0 przyjęto jako środek obszaru występowania sygnałów węgla β -CH₂ i wynosiła 45,0 ppm. Inkrementy α (Tabela 4.31) obliczono z widm kopolimerów wykorzystując obszary występowania sygnałów β -CH₂ odpowiednich homopolimerów oraz rozkład diad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BmB} &= \delta_0 + 2\alpha_{mB} & \alpha_{mB} &= \frac{\delta_{BmB} - \delta_0}{2} \\ \delta_{MrM} &= \delta_0 + 2\alpha_{rM} & \alpha_{rM} &= \frac{\delta_{MrM} - \delta_0}{2}\end{aligned}$$

Inkrementy β (Tabela 4.31) obliczono z widma kopolimeru wykorzystując rozkład tetrad kompozycyjno-konfiguracyjnych np.:

$$\begin{aligned}\delta_{BmBmBmB} &= \delta_0 + 2\alpha_{mB} + 2\beta_{mBmB} & \beta_{mBmB} &= \frac{\delta_{BmBmBmB} - 2\alpha_{mB} - \delta_0}{2} \\ \delta_{MrMrMrM} &= \delta_0 + 2\alpha_{rM} + 2\beta_{rMrM} & \beta_{rMrM} &= \frac{\delta_{MrMrMrM} - 2\alpha_{rM} - \delta_0}{2}\end{aligned}$$

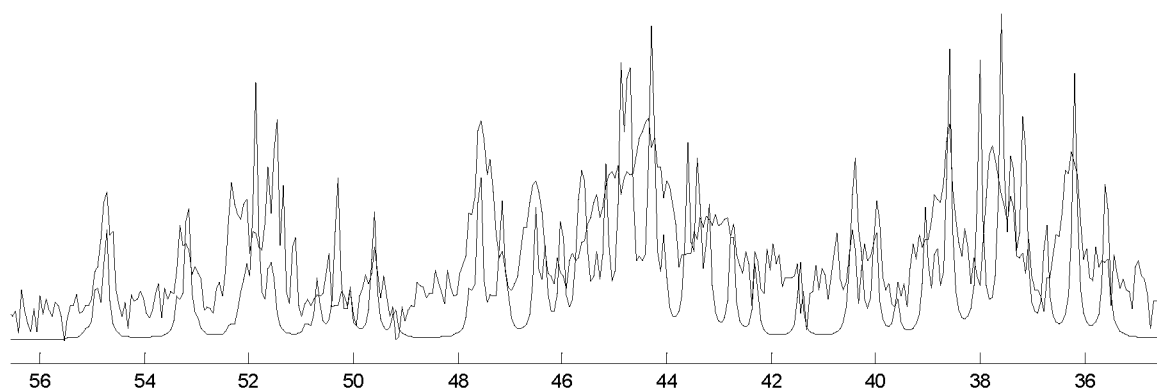
Z powodu braku jednoznacznych informacji dotyczących położenia niektórych tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych, które pozwoliłyby obliczyć inkrementy β oszacowano ich wartość, wykorzystując wartości literaturowe analogicznych inkrementów dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62] (Tabela 4.31). W tabeli A8 zamieszczonej w aneksie

przedstawiono rozkład sekwencji na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych oraz ich przesunięcia chemiczne obliczone na podstawie inkrementów zawartych w tabeli 4.31.

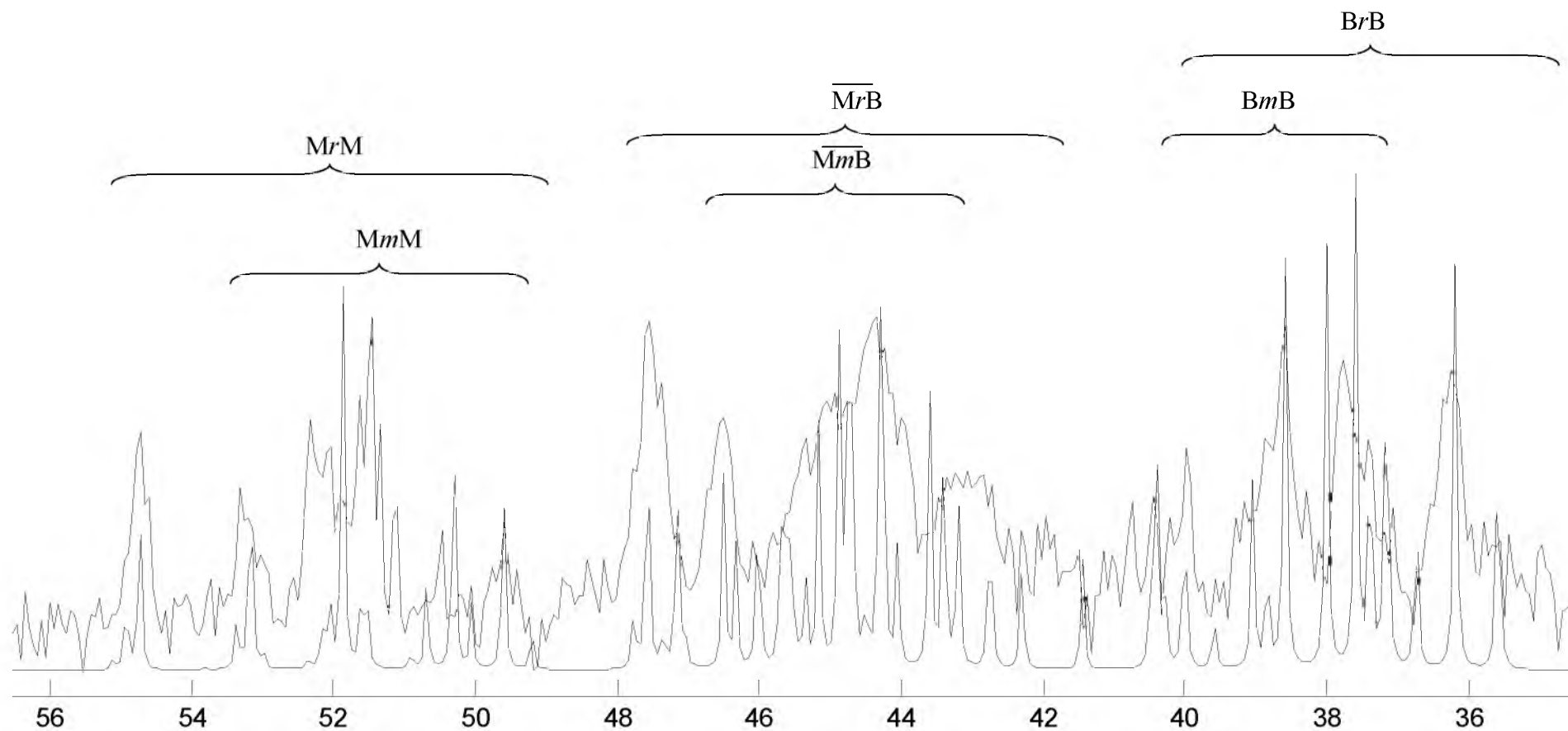
Tabela 4.31 Wartości inkrementów α i β (w ppm) użyte do obliczenia przesunięć chemicznych tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych kopolimeru PMMA/tBA

$\delta_0 = 45.0$	
$\alpha_{mB} = -2,75$	$\alpha_{mM} = 3,50$
$\alpha_{rB} = -3,30$	$\alpha_{rM} = 3,70$
$\beta_{mBmB} = -1,15$	$\beta_{mMmB} = -0,55$
$\beta_{mBrB} = -0,95$	$\beta_{mMrB} = -1,40$
$\beta_{mBmM} = 0,50$	$\beta_{mMmM} = 0,90$
$\beta_{mBrM} = 0,40$	$\beta_{mMrM} = 0,08$
$\beta_{rBmB} = -2,25$	$\beta_{rMmB} = -0,40$
$\beta_{rBrB} = -1,40$	$\beta_{rMrB} = -1,70$
$\beta_{rBmM} = 0,60$	$\beta_{rMmM} = 1,35$
$\beta_{rBrM} = 1,01$	$\beta_{rMrM} = 1,16$

Wykorzystując dane zawarte w tabeli A8 zamieszczonej w aneksie oraz zakładając szerokość połówkową 10 Hz dokonano symulacji widma (Rysunek 4.49). Symulacja przy szerokości połówkowej 3 Hz pozwala na czytelne przedstawienia położenia triad kompozycyjno-konfiguracyjnych (Rysunek 4.50).



Rysunek 4.49 Widmo sygnału β -CH₂ PMMA/tBA o składzie $F_M = 0,41$ symulowane na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 8 Hz porównane z widmami eksperymentalnymi



Rysunek 4.50 Widmo sygnału β -CH₂ PMMA/BA o składzie $F_M = 0.41$ symulowane na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych przy szerokości połówkowej 3 Hz porównane z widmem eksperymentalnym.

Szerokość połówkowa 8 Hz daje dobrą zgodność widma symulowanego z widmem eksperymentalnym. Podobnie jak w przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu obserwujemy w zakresie występowania sygnału β -CH₂ efekty konfiguracyjne na poziomie tetrad dla jednostek metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu. Podobnie jak w przypadku kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu różnice obserwowane między widmem symulowanym a eksperymentalnym wynikają z dalszych rozszczepień na poziomie heksad. Symulacja na poziomie heksad wymaga określenia kolejnych inkrementów. Wartości inkrementów α i β użyte do symulacji są praktycznie tego samego rzędu, kolejne inkrementy γ są zdecydowanie mniejsze (co widać na widmach obu kopolimerów) a ich oszacowanie wymagałoby większej ilości danych dotyczących rozszczepień na poziomie heksad. Takich informacji mogłaby dostarczyć rejestracja widm ¹³C NMR tych kopolimerów na spektrometrze o wyższej częstotliwości.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1 Otrzymywanie homopolimerów

Do analizy mikrostrukturalnej badanych kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanu *n*-butylu, PMMA/*n*BA oraz metakrylanu metylu i akrylanu *tert*-butylu, PMMA/*t*BA konieczne są próbki odpowiednich homopolimerów: poli(metakrylanu metylu), PMMA, poli(akrylanu *n*-butylu), *Pn*BA i poli(akrylanu *tert*-butylu), *Pt*BA. Próbki tych homopolimerów otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej oraz polimeryzacji jonowej w przypadku *Pt*BA.

Polimeryzację jonową zastosowano jedynie do otrzymania *Pt*BA, dlatego że w przypadku tego homopolimeru polimeryzacja rodnikowa nie pozwoliła otrzymać próbek o zdecydowanej dominacji sekwencji syndiotaktycznych.

5.1.1 Polimeryzacja rodnikowa

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano mieszaninę monomeru z ketonem etylowo-metylowym w stosunku wagowym 2:3. Reakcję inicjowano dodając 2,2'-azodiizobutyronitryl (AIBN) w ilości 0,005 mol/l [130]. Polimeryzację prowadzono 2 godziny w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (78 °C). Po zakończeniu polimeryzacji polimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce [130].

5.1.2 Polimeryzacja jonowa

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zanurzonej w łaźni suchy lód-metanol, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano mieszaninę monomeru z heksanem w stosunku wagowym 1:2,5. Reakcję inicjowano *n*-butylolitem (2,5 molowy roztwór *n*-butylolitu w heksanie) stosując stosunek molowy inicjator/monomer 1:50 [130]. Polimeryzację prowadzono 2 godziny w temperaturze -80 °C. Po zakończeniu polimeryzacji polimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce [130].

5.2 Otrzymywanie kopolimerów

Kopolimerów PMMA/*n*BA oraz PMMA/*t*BA o różnym składzie otrzymano w wyniku kopolimeryzacji rodnikowej [154].

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną umieszczano mieszaninę komonomerów z ketonem etylowo-metylowym w stosunku wagowym 2:3. Reakcję inicjowano dodając AIBN (2,2'-azodiizobutyronitryl) w ilości 0,2 g. Kopolimeryzację prowadzono 30 minut w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (78 °C). Po zakończeniu polimeryzacji kopolimer wytrącano dodając mieszaninę metanolu i wody w stosunku wagowym 3:2. Rozpuszczalnik odparowywano na wyparce.

Skład wyjściowej mieszaniny komonomerów obliczono korzystając z równania Alfrey-Goldfingera [1] oraz współczynników reaktywności: $r_{\text{MMA}} = 2,279$, $r_{\text{nBA}} = 0,395$ dla PMMA/*n*BA [45], $r_{\text{MMA}} = 3,279$, $r_{\text{nBA}} = 0,41$ dla PMMA/*t*BA [155].

5.3 Rejestracja widm ¹H i ¹³C NMR otrzymanych homopolimerów i kopolimerów

Widma ¹H NMR i ¹³C NMR wykonano na spektrometrze typu Bruker AM 400 przy częstotliwości 400 MHz (¹H NMR) i 100 MHz (¹³C NMR). Próbkę przygotowano w postaci 10 % roztworów w CDCl₃, CD₃COCD₃ i C₆D₆.

Widma ¹H NMR zarejestrowano dla obu kopolimerów, aby określić rzeczywisty skład. Próbkę przygotowano w postaci 10 % roztworów w C₆D₆. Dla każdej próbki w temperaturze 40 °C zarejestrowano 320 skanów (NS), przy odstępie pomiędzy impulsami D1 = 5 s [45].

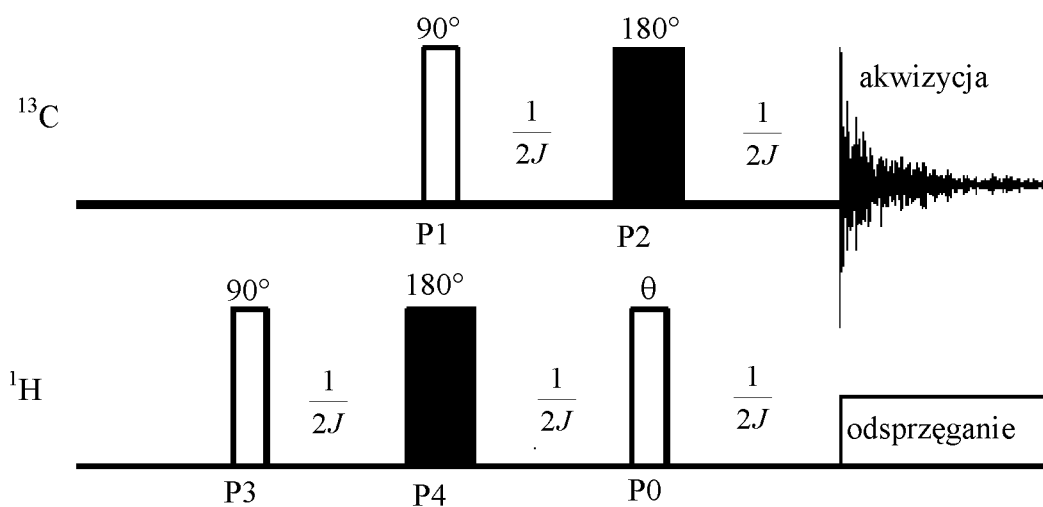
Widma ¹³C NMR homopolimerów: PMMA, P*n*BA, P*t*BA zarejestrowano dla 10 % roztworów w CDCl₃ i C₆D₆ w temperaturze 40 °C oraz CD₃COCD₃ w temperaturze 30 °C. Dla każdej próbki zarejestrowano 12000 skanów (NS), przy odstępie pomiędzy impulsami D1 = 4 s.

Widma ¹³C NMR PMMA/*n*BA o różnym składzie zarejestrowano dla 10 % roztworów w C₆D₆ w temperaturze 40 °C oraz CD₃COCD₃ w temperaturze 30 °C. Widma ¹³C NMR PMMA/*t*BA o różnym składzie zarejestrowano dla 10 % roztworów w C₆D₆ w temperaturze 40 °C. W każdym przypadku zarejestrowano 12000 skanów (NS), przy odstępie pomiędzy impulsami D1 = 4 s.

5.4 Rejestracja widm DEPT otrzymanych kopolimerów

Sygnały węgla metylenowych β -CH₂ łańcucha głównego kopolimerów akrylowych pozwalają oznaczyć sekwencje parzyste. Na widmach ^{13}C NMR PMMA/*n*BA i PMMA/*t*BA zarejestrowanych we wszystkich zastosowanych rozpuszczalnikach (CDCl₃, deuterowanym acetonie i benzenie) sygnały węgla β -CH₂ w zakresie ok. 34 – 55 ppm nakładają się z innymi sygnałami.

Zastosowanie sekwencji impulsów DEPT [156] pozwala rejestrować widma ^{13}C NMR zawierające sygnały węgla o różnej rzędowości. Metoda DEPT opiera się na sekwencji 5 impulsów (Rysunek 5.1). W sekwencji impulsów istotna jest wartość kąta θ , w zależności od potrzeb równa 45, 90 lub 135°. Na widmie DEPT135 sygnały węgla grup CH₃ oraz CH są skierowane do góry, a sygnały grup CH₂ do dołu. Widmo DEPT45 zawiera sygnały węgla grup CH₃, CH₂, CH wszystkie skierowane do góry, natomiast widmo DEPT90 zawiera jedynie sygnały węgla grup CH. Technika DEPT nie są rejestrowane sygnały węgla czwartorzędowych atomów węgla. Edycja widm DEPT135 i DEPT90 pozwala uzyskać widmo zawierające jedynie sygnały węgla grup CH₂ które są obiektem naszego zainteresowania.



Rysunek 5.1 Sekwencja impulsów w metodzie DEPT

Dla próbki PMMA/*n*BA ($F_M = 0,58$) i PMMA/*t*BA ($F_M = 0,41$) zarejestrowano widma DEPT90 i DEPT135 w deuterowanym benzenie. Widma DEPT90 zarejestrowano przy $D1 = 4$ s (czas pomiędzy impulsami) rejestrując 12000 skanów, stosując następujące impulsy $P0 = 10,8 \mu\text{s}$, $P1 = 6,75 \mu\text{s}$, $P2 = 13,5 \mu\text{s}$, $P3 = 10,8 \mu\text{s}$, $P4 = 21,6 \mu\text{s}$ (wartości $P1$ i $P3$ zostały skonfigurowane na badanych próbkach przy odpowiednich mocach sygnałów $PL1 = 0$ dB i

PL2 = 0 dB). Widma DEPT135 zarejestrowano przy $D1 = 4$ s (czas pomiędzy impulsami) rejestrując 12000 skanów, stosując następujące impulsy $P0 = 16,2 \mu\text{s}$, $P1 = 6,75 \mu\text{s}$, $P2 = 13,5 \mu\text{s}$, $P3 = 10,8 \mu\text{s}$, $P4 = 21,6 \mu\text{s}$ (wartości $P1$ i $P3$ zostały skonfigurowane na badanych próbkach przy odpowiednich mocach sygnałów $PL1 = 0$ dB i $PL2 = 0$ dB). W obu przypadkach zastosowano wartość $J = 145$ Hz ($0,00344$ s) typową dla sprzężenia CH. Powyższe widma rejestrowane były w temperaturze 40°C .

5.5 Symulacja widm NMR

Do symulacji widm wykorzystano program napisany w środowisku matematycznym MATLAB (MathWorks, Inc.). Program powstał dzięki pomocy dr inż. Norberta Henzla z Wydziału Elektroniki Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Program pozwala symulować widmo na podstawie zbioru linii o podanych intensywnościach i przesunięciach chemicznych, dobierając dla każdej linii szerokość połówkową. Dodatkowo, program pozwala w prosty sposób porównać widmo symulowane z widmem eksperymentalnym.

Intensywność linii dla homopolimerów, czyli rozkład sekwencji konfiguracyjnych, obliczano na podstawie statystyki Bernoulliego lub Markowa pierwszego rzędu. Dla kopolimerów rozkład sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych obliczono na podstawie statystyki Bernoulliego dla obu typów obserwowanych efektów. Aby uzyskać intensywności poszczególnych linii otrzymane rozkłady sekwencji mnożono przez odpowiedni współczynnik w celu dopasowania intensywności widma symulowanego do eksperymentalnego. Przesunięcie chemiczne poszczególnych sekwencji określano na podstawie obliczeń inkrementalnych, w których wartości odpowiednich inkrementów określano z widm eksperymentalnych. W celu pokazania położenia poszczególnych sekwencji i dopasowania poszczególnych linii do symulacji widma stosowano małą szerokość połówkową linii (od 1 do 3 Hz). W celu dopasowania widma symulowanego do eksperymentalnego stosowano odpowiednio większą szerokość połówkową (od 5 do 10 Hz). Tabele zawierające dane użyte do symulacji widm na poziomie dłuższych sekwencji zostały ze względu na dużą objętość zamieszczone w Aneksie na końcu pracy.

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

6.1 Analiza mikrostrukturalna homopolimerów

1. Pierwszym etapem pracy była analiza mikrostrukturalna sygnału karbonyłowego widm ^{13}C NMR próbki poli(metakrylanu metylu), PMMA, otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Analiza mikrostrukturalna widma 100 MHz ^{13}C NMR zarejestrowanego w CDCl_3 pozwoliła przetestować program do symulacji widm. Uzyskane wyniki były zgodne z danymi literaturowymi [63]. Zarejestrowano również widma ^{13}C NMR PMMA w deuterowanym acetonie i benzenie, które wykazują pewne różnice w rozszczepieniach sygnału karbonyłowego w stosunku do widma w CDCl_3 . Przypisanie linii w tych widmach zostało również zweryfikowane poprzez symulację. Wartości inkrementów zastosowane do tych symulacji zostały później wykorzystane do symulacji sygnału karbonyłowego widm kopolimerów.

2. Analizie mikrostrukturalnej poddano następnie próbkę poli(akrylanu *n*-butylu), PnBA, otrzymaną w wyniku polimeryzacji rodnikowej. W obszarze karbonyłowym widm 100 MHz ^{13}C NMR tego homopolimeru zaobserwowano wyraźne różnice w rozszczepieniach w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Dla CDCl_3 zaobserwowano efekty konfiguracyjne na poziomie pentad, jednak linie nie są wystarczająco rozdzielone, aby można podjąć się pełnej analizy mikrostrukturalnej. W deuterowanym benzenie widoczna jest największa liczba rozszczepień, w tym niektórych na poziomie heptad. Obecność heptad znacznie podnosi stopień trudności analizy, a ponadto zaobserwowano również, że linie nakładają się tu w nieregularny sposób. Natomiast widmo zarejestrowane w deuterowanym acetonie daje obszar karbonyłowy zawierający mniej rozszczepień niż dla benzenu- d_6 , ale linie są lepiej odseparowane od siebie. Charakter rozdzielenia linii w deuterowanym acetonie spowodował, że właśnie to widmo wybrano do analizy mikrostrukturalnej. Na podstawie rozkładu sekwencji, obliczonego według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu, przeprowadzono przypisanie rozszczepień na poziomie pentad. Symulacja widma pozwoliła potwierdzić przypisanie linii odpowiednim pentadom konfiguracyjnym. Nie zaobserwowano tu wyraźnych różnic pomiędzy statystyką Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu, co jest dość typowym przypadkiem, gdyż różnice pomiędzy tymi statystykami są bardziej zauważalne dla łańcuchów o dużej dominacji struktur

syndiotaktycznych lub izotaktycznych. Uzyskane wartości inkrementów, zastosowane do symulacji obszaru karbonylowego widma *PnBA* zostały następnie wykorzystane do symulacji widm poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)], PMMA/*nBA*, kopolimeru zawierającego mery akrylanu *n*-butylu.

3. Trzecim badanym homopolimerem był poli(akrylan *tert*-butylu), *PtBA*. Otrzymano dwie próbki tego polimeru stosując polimeryzację rodnikową i jonową. Powodem zastosowania polimeryzacji jonowej były trudności w analizie widma dla próbki otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Wynikały one z jednej strony z dużej ilości linii w obszarze karbonylowym a z drugiej z nietypowej taktyczności próbki. Rozkład triad wskazał, że próbka jest daleka od syndiotaktyczności i bliska strukturze ataktycznej. Brak dominacji struktur syndiotaktycznych lub izotaktycznych utrudniał przypisanie linii. Próbka uzyskana na drodze polimeryzacji jonowej pozwoliła rozwiązać ten problem. Widmo 100 MHz ^{13}C NMR tej próbki w deuterowanym benzenie oraz uzyskany rozkład triad pozwoliły na przypisanie pentad konfiguracyjnych. Bardzo dobre dopasowanie widma symulowanego do widma eksperymentalnego potwierdziło właściwe przypisanie linii. Symulacja widma jednoznacznie pokazała, że najlepsze dopasowanie uzyskuje się stosując rozkład według statystyki Markowa pierwszego rzędu. Uzyskane dane pozwoliły wrócić do analizy obszaru karbonylowego widma 100 MHz ^{13}C NMR próbki *PtBA* otrzymanej w wyniku polimeryzacji rodnikowej a zarejestrowanej w deuterowanym benzenie. Okazało się, że na widmie widoczne są pentady i heptady. Przypisanie pentad i heptad zostało zweryfikowane poprzez symulację widma. W tym przypadku również statystyka Markowa pierwszego rzędu daje lepsze dopasowanie widma symulowanego do eksperymentalnego. Wartości inkrementów zastosowane do obliczenia przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji zostały wykorzystane następnie do symulacji widm poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)], PMMA/*tBA*, kopolimeru zawierającego mery akrylanu *tert*-butylu.

6.2 Analiza mikrostrukturalna kopolimerów

1. W wyniku polimeryzacji rodnikowej otrzymano próbki PMMA/*nBA* o różnym składzie. Skład rzeczywisty kopolimerów obliczono na podstawie widm ^1H NMR. Ze względu na wcześniejszą analizę mikrostrukturalną obszaru karbonylowego widm ^{13}C NMR *PnBA* zarejestrowanych w deuterowanym acetonie analizie poddano widma 100 MHz ^{13}C NMR

próbek kopolimerów zarejestrowane w tym samym rozpuszczalniku. Na widmach zaobserwowano rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Wstępne przypisanie linii dokonane na poziomie triad pokazało, że tylko niektóre sekwencje są rozszczepione dalej na pentady. Porównanie widma eksperymentalnego z widmem symulowanym na poziomie triad, wskazało które linie wykazują dalsze rozszczepienia. Stwierdzono, że dotyczy to przede wszystkim sekwencji zawierających dominującą zawartość merów metakrylanu metylu. Za takim rozwiązaniem przemawiała też wcześniejsza analiza obszaru karbonylowego PMMA, dla którego obserwuje się rozszczepienie na poziomie pentad i heptad. Przypisanie triad i wybranych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych zostało zweryfikowane poprzez symulację widma. Bardzo dobry wynik symulacji pozwolił nie tylko potwierdzić przypisanie linii, ale również wykazać, że dla jednostek metakrylanu metylu obserwuje się efekty konfiguracyjne na poziomie pentad natomiast dla jednostek akrylanu *n*-butylu efekty konfiguracyjne na poziomie triad. Jest to zgodne również z naszą wcześniejszą tezą o konfiguracyjnym wpływie jednostek akrylanu *n*-butylu na widmo kopolimeru. Dotychczasowe dane literaturowe nie uwzględniały efektów konfiguracyjnych jednostek akrylowych w PMMA/*n*BA [150]. Brar i inni [150] stwierdzili, że w obszarze węgla karbonylowego widm 75 MHz ¹³C NMR nie obserwujemy efektów konfiguracyjnych dla jednostek akrylanu *n*-butylu dlatego nie podjęli analizy tego obszaru. Zastosowane do symulacji inkrementy, uzyskane z wcześniejszych badań homopolimerów, potwierdzają również przydatność danych uzyskanych z badań mikrostrukturalnych homopolimerów.

Dla sygnału węgla β -CH₂ kopolimeru PMMA/*n*BA dokonano analizy mikrostrukturalnej przypisując rozszczepienia linii sekwencjom na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Przypisanie potwierdzono dokonując symulacji widma. W tym przypadku oszacowano wartości inkrementów wykorzystując dane literaturowe dla bardzo podobnego układu, kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62]. Porównując nieparzyste sekwencje konfiguracyjne obserwowane na sygnałach karbonylowych z sekwencjami parzystymi obserwowanymi na sygnałach β -CH₂ można stwierdzić, że dla jednostek akrylowych efekty obserwowane na sygnałach β -CH₂ nie zależą od rodzaju grupy estrowej dlatego można wykorzystać tu dane z analizy kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62].

2. Próbkę kopolimeru PMMA/*t*BA o różnym składzie otrzymano w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Ze względu na wcześniejsze badania obszaru karbonylowego P*t*BA w

deuterowanym benzenie analizie poddano widma 100 MHz ^{13}C NMR kopolimerów zarejestrowane w tym samym rozpuszczalniku. W obszarze karbonylowym tych widm zaobserwowano rozszczepienia na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Pierwszy krok analizy polegał na przypisaniu triad. Różnice pomiędzy widmem eksperymentalnym i widmem symulowanym na poziomie triad pozwalają stwierdzić, że niezbędne jest uwzględnienie dalszych rozszczepień na pentady. Przypisanie linii na poziomie pentad zostało potwierdzone poprzez symulację. Okazało się, że w przypadku tego kopolimeru, zarówno dla jednostek metakrylanu metylu jak akrylanu *tert*-butylu, obserwuje się efekty konfiguracyjne na poziomie pentad. Porównując nasze wyniki z danymi literaturowymi dla analogicznych kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem metylu [53] i z akrylanem etylu można stwierdzić wyraźne różnice w efektach konfiguracyjnych obserwowanych dla jednostek akrylowych. Dla akrylanu metylu nie obserwowano żadnych rozszczepień [53] a dla akrylanu etylu obserwowano jedynie ślady rozszczepień na poziomie triad [149]; natomiast dla akrylanu *tert*-butylu jednostki akrylanowe dają rozszczepienia aż po pentady konfiguracyjne. Można więc sądzić, że wzrost ilości atomów węgla grupy estrowej akrylanu wpływa na obserwowane efekty konfiguracyjne. Dodatkowo można stwierdzić, że rozgałęzienie w grupie estrowej ma również wpływ na obserwowane efekty konfiguracyjne, gdyż dla akrylanu *n*-butylu wpływy konfiguracyjne sięgały tylko do poziomu triad.

Dla sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$ próbki PMMA/*t*BA dokonano analizy mikrostrukturalnej na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Analiza została zweryfikowana poprzez symulację widm. Wartości inkrementów, podobnie jak w przypadku PMMA/*n*BA, zostały oszacowane na podstawie danych literaturowych uzyskanych wcześniej dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu [62]. Możliwość zastosowania takich samych inkrementów również dla tego układu wskazują, że efekty konfiguracyjne dla badanych kopolimerów akrylowo-metakrylowych, obserwowane na rozszczepieniach sygnałów węgla $\beta\text{-CH}_2$, nie zależą od rodzaju grupy estrowej jednostki akrylowej.

7. WNIOSKI

1. Stwierdzono przydatność inkrementalnej metody obliczania przesunięć chemicznych linii sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych do analizy mikrostrukturalnej wykorzystującej sygnały karbonylowe i β -CH₂ widma ¹³C NMR kopolimerów metakrylanu metylu i akrylanów butylu. Inkreментy obliczone dla sygnałów karbonylowych widm ¹³C NMR homopolimerów można bezpośrednio zastosować do obliczania odpowiednich przesunięć sekwencji konfiguracyjno-kompozycyjnych rozszczepień sygnału karbonylowych widm ¹³C NMR odpowiednich kopolimerów.
2. Pierwszy raz dokonano pełnej charakterystyki mikrostrukturalnej poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *n*-butylu)], PMMA/*n*BA, oraz poli[(metakrylanu metylu)-*ko*-(akrylanu *tert*-butylu)], PMMA/*t*BA, przeprowadzając analizę sygnału karbonylowego oraz węgla β -CH₂, w której uwzględniono wpływy konfiguracyjne obu komonomerów. Poprawność uzyskanych wyników zweryfikowano poprzez symulację widm.
3. Dla kopolimeru PMMA/*n*BA rozszczepieniom sygnału karbonylowego w jego widmie 100 MHz ¹³C NMR przypisano sekwencje nieparzyste na poziomie triad i wybranych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Efekty konfiguracyjne dla jednostek metakrylanu metylu obserwowano na poziomie pentad natomiast dla jednostek akrylanu *n*-butylu na poziomie triad.
4. Dla PMMA/*t*BA rozszczepieniom sygnału karbonylowego widma 100 MHz ¹³C NMR przypisano sekwencje nieparzyste na poziomie pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Efekty konfiguracyjne, zarówno dla jednostek metakrylanu metylu jak i akrylanu *tert*-butylu, obserwowano na poziomie pentad.
5. Dla obu kopolimerów, PMMA/*n*BA oraz PMMA/*t*BA, rozszczepieniom sygnału węgla β -CH₂ widm 100 MHz ¹³C NMR przypisano sekwencje parzyste na poziomie tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych. Efekty konfiguracyjne powodowane przez jednostki metakrylanu metylu, akrylanu *n*-butylu oraz akrylanu *tert*-butylu obserwowano we wszystkich przypadkach na poziomie tetrad.

6. W obszarze karbonylowym widm 100 MHz ^{13}C NMR kopolimerów metakrylanu metylu i obu akrylanów butylowych zaobserwowano stopień rozszczępienia sygnału zależny od rodzaju grupy estrowej akrylanu. Porównując wyniki przeprowadzonych badań z danymi literaturowymi dotyczącymi analogicznych kopolimerów metakrylanu metylu z akrylanem metylu [53] i z akrylanem etylu [62] (dla których w obszarze karbonylowym widma 100 MHz ^{13}C NMR nie obserwowano efektów konfiguracyjnych pochodzących od jednostek akrylowych) stwierdzono, że stopień obserwowanych efektów konfiguracyjnych zależy od wielkości i budowy grupy estrowej jednostek akrylanu. Ze wzrostem ilości atomów węgla tej grupy obserwuje się coraz wyraźniejsze rozszczępienia linii odpowiadające coraz dłuższym sekwencjom łańcucha, przy czym rozgałęzienie grupy estrowej również zwiększa efekty konfiguracyjne.

7. Podobną zależność wielkości efektu konfiguracyjnego od rodzaju podstawnika stwierdzono również dla badanych homopolimerów. Dla *Pn*BA w obszarze karbonylowym widma 100 MHz ^{13}C NMR widoczne są pentady, dla *Pt*BA obserwowano pentady i heptady. Natomiast na widmach badanych wcześniej poli(akrylanu metylu) [53] i poli(akrylanu etylu) [62] w obszarze karbonylowym widoczny jest praktycznie pojedynczy sygnał.

8. W przypadku analizy sygnałów karbonylowych badanych kopolimerów akrylowo-metakrylowych wielkości efektów konfiguracyjnych wprowadzanych przez poszczególne komonomery akrylowe są różne i do obliczeń przesunięć chemicznych poszczególnych sekwencji wymagają dla każdego z nich osobnych zestawów inkrementów. Natomiast w przypadku rozszczępień sygnału $\beta\text{-CH}_2$ w widmie 100 MHz ^{13}C NMR dla obu badanych kopolimerów wielkość obserwowanych efektów konfiguracyjnych nie zależy od rodzaju grupy estrowej akrylanu i jest praktycznie taka sama jak dla kopolimeru metakrylanu metylu i akrylanu etylu opisanego w literaturze [149], dla którego w obszarze występowania węgla $\beta\text{-CH}_2$ widoczne są rozszczępienia również na poziomie tetrad. Fakt ten uzasadnia zastosowanie literaturowych wartości inkrementów [149] do symulacji obszaru $\beta\text{-CH}_2$ dla obu badanych kopolimerów. Z powyższych obserwacji wynika, że analiza mikrostrukturalna kopolimerów akrylowo-metakrylowych wykorzystująca sygnały karbonylowe wymaga wcześniejszej analizy odpowiednich homopolimerów. Natomiast analiza sygnałów $\beta\text{-CH}_2$ w tych kopolimerach może być przeprowadzona bez znajomości parametrów odpowiednich homopolimerów.

8. LITERATURA

- [1] Florjańczyk, Z.; Penczek, S. *Chemia polimerów*; PWN: Warszawa, 1995
- [2] Przygocki, W.; Włochowicz, A. *Uporządkowanie makrocząsteczek w polimerach i włóknach*; WNT: Warszawa, 2006
- [3] Rigo, A.; Palma, G.; Talamini, G. *Macromol. Chem.*, **1972**, *153*, 219
- [4] Chen, A. T.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10087
- [5] Pino, P.; Ciardelli, F.; Lorenzi, G. P.; Natta, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1487
- [6] Pino, P.; Ciardelli, F.; Lorenzi, G. P. *J. Polymer Sci. Part C*, **1963**, *4*, 21
- [7] Polskie Towarzystwo Chemiczne *Kompendium Nomenklatury Makromolekularnej*; Sekcja Wydawnicza IChF PAN: Warszawa, 1995
- [8] Natta, G.; Danusso, F. *J. Polym. Sci.*, **1959**, *34*, 3
- [9] Bovey, F. A.; *Polymer conformation & configuration*; Academic Press: New York, 1969
- [10] Frisch, H. L.; Mallows, C. L.; Bovey, F. A. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 1565
- [11] Frisch, H. L.; Mallows, C. L.; Heatley, F.; Bovey, F. A. *Macromolecules*, **1968**, *1*, 533
- [12] Kasperczyk, J.; Bero, M. *Polymer*, **2000**, *41*, 391
- [13] Natta, G.; Corradini, P. *J. Polymer Sci.*, **1956**, *20*, 251
- [14] Natta, G.; Corradini, P.; Ganis, P. *Makromol. Chem.*, **1960**, *39*, 238
- [15] Ute K, Nishimura T., Matsuura Y., Hatada K. *Polymer Journal.*, **1989**, *21(3)*, 231
- [16] Bovey, F. A.; Jelinski, L. W. *Chain structure and conformation of macromolecules*; Academic Press: New York, 1982
- [17] Ojeda, T.; Pizzol, M.; Samios, D. *Lat. Am. Appl. Res.*, **1996**, *26*, 83
- [18] Kolbert, A.; Xu, L.; Didier, J., *J. Polym. Prep.*, **1997**, *38*, 819
- [19] Alamo, R.; Mandelkern, L.; Zachman, H.; Stribeck, N. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1993**, *69*, 447
- [20] Buback, M.; Busch, M.; Droge, T.; Mahling, F.; Prellberg, C. *Eur. Polym. J.*, **1997**, *33*, 375
- [21] Buback, M. Z. *Naturforsch.*, **1984**, *39A*, 399
- [22] Gulari, E.; McKeigue, K.; Ng, K. Y. S. *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1822
- [23] Tassin, J.; Bokobza, L.; Hayes, C.; Monnerie, L. *Rheol. Ser.*, **1996**, *5*, 37
- [24] Ingemay, R.; Strohe, G.; Veeman, W. *Appl. Spectrosc.*, **1996**, *50*, 1360
- [25] Lacoste, J.; Delor, F.; Pilichowski, J.; Singh, R.; Prasad, A.; Silverman, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, *59*, 953

- [26] Moran, M. B.; Martin, G. C. *Polym. Prepr.*, **1983**, 24, 141
- [27] Haaland, D. M.; Easterling, R. G.; Vopicka, D. A. *Appl. Spectrosc.*, **1985**, 39, 73
- [28] Koenig, J. L.; Shields, C. M. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1985**, 2, 845
- [29] Brown, A.; Vickerman, J. C. *Surf. Interface Anal.*, **1984**, 6, 1
- [30] Latimer, R. P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1984**, 55, 221
- [31] Axelsson, J.; Scrivener, E.; Haddleton, D. M.; Derrick, P. J. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8875
- [32] Pasch, H.; Schrepp, W. *MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers*, Springer Verlag: Berlin, 2003
- [33] Rashidzadeh, H.; Guo, B. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 131
- [34] Jackson, A. T.; Yates, H. T.; Scrivens, J. H.; Green, M. R.; Bateman, R. H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1997**, 8, 1206
- [35] van Rooij, G. J.; Duursma, M. C.; de Koster, C. C.; Jeerne, R. M. A. Boom, J. J.; Schuyt, P. J. W.; van der Hage, E. R. E. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 843
- [36] Stolarzewicz, A. *Metody syntezy polimerów i ich charakterystyka*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego: Katowice, 2005
- [37] Bovey, F. A.; Thiers, G. V. D. *J. Polym. Sci.*, **1960**, 46, 173
- [38] Ramharack, R. *Polym. News.*, **1988**, 13, 174
- [39] Hummel, D. O. *Polymer spectroscopy*, Verlag Chemie: Weinheim, 1974
- [40] Randall, J. C. *Polymer sequence determination carbon-13 NMR method*, Academic Press: New York, 1977
- [41] Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1987
- [42] Tonelli, A. E. *NMR spectroscopy and polymer microstructure: the conformational connection*, VCH Publishers. Inc.: New York, 1989
- [43] Bovey, F. A.; Mirau, P. A. *NMR of polymers*, Academic Press: New York, 1996
- [44] Santee, E. R.; Mochel, V. D.; Morton, M. J. *Polymer Sci. Polymer Lett. Ed.*, **1973**, 11, 449
- [45] Aerdt, A. M.; German, A. L.; van der Velden, G. P. M. *Magn. Reson. Chem.*, **1994**, 32, S80
- [46] Cutie, S. S.; Smith, P. B.; Henton, D. E.; Staples, T. L.; Powel, C. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1997**, 35, 2029
- [47] Zieliński, W.; Rajca, A. *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, WNT: Warszawa, 1995
- [48] Schaefer, J. *Macromolecules.*, **1969**, 2, 210

- [49] Ejchart, A.; Kozerski, L. *Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C* ; PWN: Warszawa, 1988
- [50] Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38(5), 1065
- [51] Coleman, B. D.; Fox, T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1241
- [52] Bovey, F. A. *J. Polym. Sci.*, **1962**, 62, 197
- [53] Kim, Y.; Harwood, H. J. *Polymer.*, **2002**, 43, 3229
- [54] Konishi, T.; Tamai, Y.; Fujii, M.; Einaga, Y.; Yamakawa, H. *Polymer J.*, **1989**, 21(4), 329
- [55] Sato, H.; Ono, A.; Tanaka, Y. *Polymer.*, **1977**, 18, 580
- [56] Ferguson, R. C. *J. Magn. Reson.*, **1973**, 12, 296
- [57] Ober, C. K. *J. Chem. Ed.*, **1989**, 66, 645
- [58] Cheng, H. N.; Bennett, M. A. *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 2320
- [59] Suter, U. W.; Flory, P. J. *Macromolecules.*, **1975**, 8, 765
- [60] Tonelli, A. E. *Macromolecules.*, **1991**, 24, 3064
- [61] Johnsen, A.; Klesper, E.; Wirthin, T. *Makromol. Chem.*, **1976**, 177, 2397
- [62] Nguyen, G.; Nicole, D.; Swistek, M.; Matlengiewicz, M. Wiegert, B. *Polymer.*, **1997**, 38, 3455
- [63] Nguyen, G.; Matlengiewicz, M.; Nicole, D. *Analisis.*, **1996**, 24, 60
- [64] Nishioka, A.; Mukai, Y.; Ohuchi, M.; Imanari, M. *Bunseki Kagaku.*, **1979**, 29, 774
- [65] Grant, D. M.; Paul, E. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2984
- [66] Lindeman, L. P.; Adams, J. Q. *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1245
- [67] Randall, J. C. J. *Appl. Polym. Sci.*, **1978**, 22, 585
- [68] Ohuchi, M.; Imanari, M.; Mukai, Y.; Nishioka, A. *Bunseki Kagaku.*, **1981**, 30, 332
- [69] Axelson, D. E.; Levy, G. C.; Mandelkern, L. *Macromolecules.*, **1979**, 2, 41
- [70] Tonelli, A.; Schiling, F. *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 223
- [71] Schilling, F. C.; Tonelli, A. E. *Macromolecules.*, **1980**, 13, 270
- [72] Ferro, D. R.; Zambelli, A.; Provasoli, A.; Locatelli P.; Rigamonti, E. *Macromolecules.*, **1980**, 13, 179
- [73] Zambelli, A.; Locatelli, P.; Provasoli, A.; Ferro, D. R.; *Macromolecules.*, **1980**, 13, 267
- [74] Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Segre, AL. *Macromolecules.*, **1997**, 30, 6251
- [75] Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Vacatello, M.; Bella, J.; Segre, AL. *Macromolecules.*, **1998**, 31, 8713
- [76] Elgert, K. F.; Stutzel, B.; Frenzel, P.; Cantow, H. J. *Makromol. Chem.*, **1973**, 175, 1673

- [77] Conti, F.; Segre, A.; Pini, P.; Porri, L. *Polymer*. **1974**, *15*, 5
- [78] Tanaka, Y.; Sato, H.; Ogawa, M.; Hatada, K.; Terawaki, Y. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1974**, *12*, 369
- [79] Sato, H.; Takebayashi, K.; Tanaka, Y. *Macromolecules*., **1987**, *20*, 2418
- [80] Johnson, L. F.; Heatley, F.; Bovey, F. A. *Macromolecules*., **1970**, *3*, 175
- [81] Sato, H.; Tanaka, Y.; Saito, K.; Miyashita K. *Makromol. Chem.*, **1981**, *182*, 2259
- [82] Sato, H.; Tanaka, Y.; Hatada, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1982**, *3*, 181
- [83] Sato, H.; Tanaka, Y. *ACS Symposium Series*, **1984**, *247*, 181
- [84] Chen, T. K.; Gerkin, T. A.; Harwood, H. J. *Polymer Bull.*, **1980**, *2*, 37
- [85] Chen, T. K.; Harwood, H. J. *Makromol. Chem., Rapid Comm.*, **1983**, *4*, 463
- [86] Harwood, H. J.; Chen, T. K.; Lin, F. T. *ACS Symposium Series*, **1984**, *247*, 197
- [87] Tonelli, A. E. *Macromolecules*., **1983**, *16*, 604
- [88] Inoue, Y.; Nishioka, A.; Chujo, R. *Polymer J.*, **1971**, *4*, 535
- [89] Carman, C. J.; Tarpley, A. R.; Goldstein, J. H. *Macromolecules*., **1971**, *4*, 445
- [90] Inoue, Y.; Ando, I.; Nishioka, A. *Polymer J.*, **1971**, *3*, 246
- [91] Carman, C. J. *Macromolecules*., **1973**, *6*, 725
- [92] Schaefer, J. *Macromolecules*., **1971**, *4*, 105
- [93] Inoue, Y.; Nishioka, A. *Polymer J.*, **1972**, *3*, 149
- [94] Kamide, K.; Yamazaki, H.; Okajima, K.; Hikichi, K. *Polymer J.* **1985**, *17*, 1233
- [95] Crowther, M. W.; Szeverenyi, N. M.; Levy, G. *Macromolecules*., **1986**, *19*, 1333
- [96] Hikichi, K.; Yasuda, M. *Polymer J.*, **1987**, *19*, 1003
- [97] Kato, Y.; Ando, I.; Nishioka, A. *Nihon Kagakukai*, **1975**, 501
- [98] Katritzky, A. R.; Smith, A.; Weiss, D. E. *J. Chem. Soc. Parkin II*, **1974**, 1547
- [99] Rudzki, E. *Dermatozy zawodowe*; PZWL: Warszawa, 1986
- [100] Johnsen, U.; Tessmar, K. *Kolloid-Z.*, **1960**, *168*, 160
- [101] Johnsen, U. *Kolloid-Z.*, **1961**, *178*, 161
- [102] Nishioka, A.; Watanabe, H.; Yamagauchi, I.; Shimizu, H. *J. Polym. Sci.*, **1960**, *45*, 232
- [103] Nishioka, A.; Watanabe, H.; Abe, K.; Sono, Y. *J. Polym. Sci.*, **1960**, *48*, 241
- [104] Fujishige, S. *Makromol. Chem.*, **1976**, *177*, 375
- [105] Cacioli, P.; Hawthorne, D. G.; Johns, S. R.; Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Willing, R. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 107, 1355
- [106] Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Kitayama, T. *Polym. J.*, **1987**, *19(11)*, 1325
- [107] Bledzki, A.; Balard, H.; Braun, D. *Macromol. Chem.*, **1988**, *189*, 2807
- [108] Ute, K.; Nishimura, T.; Hamada, K. *Polym. J.*, **1989**, *21(12)*, 1027

- [109] Volpe, R.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules.*, **1990**, 23, 4196
- [110] Hatada, K.; Kitayama, T.; Fumikawa, K.; Ohta, K.; Yuki, H. *ACS Sym. Ser.*, **1981**, 166, 327
- [111] Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Kitayama, T.; Okamoto, Y. *Polym. J.*, **1985**, 17, 977
- [112] Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Okamoto, Y.; Kitayma, T. *Polym. J.*, **1986**, 18, 1037
- [113] Ferguson, R. C.; *Macromolecules.*, **1969**, 2(3), 237
- [114] Turro, N. J.; Pierola, I. F.; Chung, C. J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1983**, 21, 1085
- [115] White, A. J.; Flisko, F. E. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1982**, 20, 525
- [116] Schilling, F. C.; Bovey, F. A.; Bruch, M. D.; Kozlowski, S. A. *Macromolecules.*, **1985**, 18, 1418
- [117] Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Aust. J. Chem.*, **1986**, 39, 43
- [118] Moad, G.; Solomon, D. H.; ; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Macromolecules.*, **1986**, 19, 2494
- [119] Hatada, K.; Ute, K.; Tanaka, K.; Imanari, M.; Fujii, *Polym. J.*, **1987**, 19(4), 425
- [120] Kotyk, J. J.; Berger, P. A.; Remsen, E. E. *Macromolecules.*, **1990**, 23, 5167
- [121] Berger, P. A.; Kotyk, J. J.; Remsen, E. E. *Macromolecules.*, **1992**, 25(26), 7227
- [122] Peat, I. R.; Reynolds, W. F. *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 14, 1359
- [123] Moustafa, A. B.; Badran, A. S.; Ebdon, J. R.; Hunt, B. J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1982**, 20, 2903
- [124] Neppel, A.; Butler, I. S. *J. Molec. Struct.*, **1984**, 117, 109
- [125] Müller, M. A.; Stickler, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1986**, 7, 575
- [126] Ferguson, R. C.; Ovenall, D. W. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1985**, 26(1), 182
- [127] Zhi-Ping, Z.; He-Ping, S.; Yi-Ming, W. *Radiat. Phys. Chem.*, **1987**, 30(4), 303
- [128] Hatada, K.; Kitayama, T.; Okamoto, Y.; Ohta, K.; Umemura, Y.; Yuki, H. *Makromol. Chem.*, **1978**, 179, 485
- [129] Ferguson, R. C.; Ovenall, D. W. *Macromolecules.*, **1987**, 20, 1245
- [130] Quinting, G. R.; Cai, R. *Macromolecules.*, **1994**, 27, 6301
- [131] Dhal, P. K.; Babu, G. N.; Nanda, R. K. *Macromolecules.*, **1984**, 17, 1131
- [132] Spěváček, J.; Suchopárek, M.; Al-Alawai, S. *Polymer.*, **1995**, 36(21), 4125
- [133] Quan, C.; Soroush, M.; Grady, M. C.; Hansen, J. E.; Simonsich, W. J. *Macromolecules.*, **2005**, 38, 7619

- [134] Ahmad, N. M.; Heatley, F.; Lovell, P. A. *Macromolecules.*, **1998**, *31*, 2822
- [135] Suchopárek, M.; Spěváček, J. *Macromolecules.*, **1993**, *26*, 102
- [136] Bisht, H. S.; Ray, S. S.; Chatterjee, A. K. *Eur. Polym. J.*, **2003**, *39*, 1413
- [137] Brar, A. S.; Kapur, G. S. *Polym. J.*, **1988**, *20(9)*, 811
- [138] San Román, J.; Levenfeld, B. *Macromolecules.*, **1990**, *23*, 3036
- [139] Narasimhaswamy, T.; Sumathi, S. C.; Reddy, B. S. R. *Polymer*, **1991**, *32*, 3426
- [140] Ivin, K. I.; Pitchumani, S.; C.; Rami Reddy, C.; Rajadurai, S. *Eur. Polym. J.*, **1981**, *17*, 341
- [141] Brar, A. S.; Saini, A. K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *32*, 4607
- [142] Kitayama, T.; Ute, K.; Hadata, K. *Br. Polym. J.*, **1990**, *23*, 5
- [143] Cheng, H. N. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1987**, *27*, 8
- [144] San Román, J.; Valero, M. *Polymer.*, **1990**, *31*, 1216
- [145] Johnsen, A.; Klesper, E.; Wirthlin, T. *Makromol. Chem.*, **1976**, *177*, 2397
- [146] Llauro, M. F.; Spitz, R.; Pichot, C.; Nishida, S. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1983**, *A19(6)*, 881
- [147] Brar, A. S.; Hooda, S.; Goyal, A. K. *J. Mol. Struct.*, **2007**, *828*, 25
- [148] Brar, A. S.; Gandhi, S. *J. Mol. Struct.*, **2007**, *823*, 26
- [149] Matlengiewicz, M.; Nguyen, G.; Nicole, D.; Henzel, N. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 2147
- [150] Brar, A. S.; Kaur, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 1100
- [151] Moustafa, A. B.; Badran, A. S.; Ebdon, J. R.; Hunt, B. J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1971**, *20*, 2903
- [152] Ferguson, R. C.; Ovenall, D. W. *Polym. Prepr.*, **1985**, *26*, 182
- [153] Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I. *Aust. J. Chem.*, **1986**, *39*, 43
- [154] Nguyen, G.; Matlengiewicz, M.; Nicole, D. *Polish J. Chem.*, **2003**, *77*, 447
- [155] Brosse, J. C.; Gauthier, J. M.; Lenain, J. C. *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 1379
- [156] Silverstein R. M.; Webster F. X.; Kiemle D. J.; *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*; PWN: Warszawa 2007

9. ANEKS

Tabela A1 Rozkład heptad syndiotaktycznego PMMA według statystyki Bernoulliego i Markowa pierwszego rzędu

Sekwencje – heptady	Statystyka Bernoulliego	Statystyka Markowa pierwszego rzędu
P(mmmmmm)	0,0001	0,0001
P(mmmmmr)	0,0004	0,0001
P(rmmmmr)	0,0008	0,0002
P(mmmmrmm)	0,0004	0,0001
P(mmmmrmm)	0,0017	0,0003
P(rmmmrmm)	0,0017	0,0007
P(rmmmrmm)	0,0073	0,0026
P(mrmrmm)	0,0008	0,0007
P(mrmrmm)	0,0073	0,0053
P(rrmrmm)	0,0155	0,0099
P(mmmrmm)	0,0004	0,0001
P(mmmrmm)	0,0017	0,0007
P(rmmrmm)	0,0017	0,0007
P(rmmrmm)	0,0073	0,0060
P(mrmrmm)	0,0017	0,0006
P(mrmrmm)	0,0073	0,0120
P(rrmrmm)	0,0073	0,0053
P(rrmrmm)	0,0310	0,0451
P(mmmrmm)	0,0073	0,0106
P(mmmrmm)	0,0310	0,0398
P(rmmrmm)	0,0310	0,0398
P(rmmrmm)	0,1325	0,1500
P(mrmrmm)	0,0008	0,0003
P(mrmrmm)	0,0310	0,0398
P(rrmrmm)	0,0310	0,0398
P(rrmrmm)	0,1324	0,1500
P(mmmrmm)	0,0008	0,0003
P(mmmrmm)	0,0073	0,0053
P(rmmrmm)	0,0155	0,0225
P(mmmrmm)	0,0073	0,0046
P(mmmrmm)	0,0310	0,0176
P(rmmrmm)	0,0310	0,0398
P(rmmrmm)	0,1324	0,1500
P(mmmrmm)	0,0155	0,0176
P(mmmrmm)	0,1325	0,1325
P(rmmrmm)	0,2824	0,2494

Tabela A2 Rozkład wybranych pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego dla próbek PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M)

Sekwencje		Rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych		
		$F_M = 0,35$	$F_M = 0,58$	$F_M = 0,75$
P(\overline{MrBrB})	P($\overline{BmMrBrBmB}$)	0,0058	0,0017	0,0002
	P($\overline{BmMrBrBrB}$)	0,0158	0,0046	0,0007
	P($\overline{BrMrBrBmB}$)	0,0091	0,0026	0,0004
	P($\overline{BrMrBrBrB}$)	0,0247	0,0071	0,0011
	P($\overline{BmMrBrBmM}$)	0,0045	0,0033	0,0012
	P($\overline{BmMrBrBrM}$)	0,0071	0,0053	0,0019
	P($\overline{BrMrBrBmM}$)	0,0071	0,0053	0,0019
	P($\overline{BrMrBrBrM}$)	0,0111	0,0082	0,0029
	P($\overline{MmMrBrBmB}$)	0,0015	0,0011	0,0004
	P($\overline{MmMrBrBrB}$)	0,0041	0,0031	0,0011
	P($\overline{MrMrBrBmB}$)	0,0065	0,0048	0,0017
	P($\overline{MrMrBrBrB}$)	0,0177	0,0131	0,0046
	P($\overline{MmMrBrBmM}$)	0,0012	0,0022	0,0017
	P($\overline{MmMrBrBrM}$)	0,0019	0,0035	0,0027
	P($\overline{MrMrBrBmM}$)	0,0051	0,0096	0,0074
	P($\overline{MrMrBrBrM}$)	0,0080	0,0151	0,0116
P(\overline{MrMrB})	P($\overline{BmMrMrBmB}$)	0,0035	0,0026	0,0009
	P($\overline{BmMrMrBrB}$)	0,0094	0,0070	0,0024
	P($\overline{BrMrMrBmB}$)	0,0054	0,0040	0,0014
	P($\overline{BrMrMrBrB}$)	0,0148	0,0109	0,0039
	P($\overline{BmMrMrBmM}$)	0,0027	0,0052	0,0040
	P($\overline{BmMrMrBrM}$)	0,0042	0,0081	0,0062
	P($\overline{BrMrMrBmM}$)	0,0042	0,0081	0,0062
	P($\overline{BrMrMrBrM}$)	0,0066	0,0126	0,0097
	P($\overline{MmMrMrBmB}$)	0,0009	0,0017	0,0013
	P($\overline{MmMrMrBrB}$)	0,0024	0,0047	0,0036
	P($\overline{MrMrMrBmB}$)	0,0039	0,0074	0,0057
	P($\overline{MrMrMrBrB}$)	0,0105	0,0201	0,0154
	P($\overline{MmMrMrBmM}$)	0,0007	0,0034	0,0058
	P($\overline{MmMrMrBrM}$)	0,0011	0,0054	0,0090
	P($\overline{MrMrMrBmM}$)	0,0030	0,0148	0,0247
	P($\overline{MrMrMrBrM}$)	0,0047	0,0232	0,0386
	P($\overline{BmMmMrMmB}$)	0,0008	0,0016	0,0012
	P($\overline{BmMmMrMrB}$)	0,0013	0,0025	0,0019
	P($\overline{BrMmMrMmB}$)	0,0013	0,0025	0,0019
	P($\overline{BrMmMrMrB}$)	0,0021	0,0039	0,0030
	P($\overline{BmMmMrMmM}$)	0,0002	0,0011	0,0018
	P($\overline{BmMmMrMrM}$)	0,0009	0,0046	0,0077
	P($\overline{BrMmMrMmM}$)	0,0003	0,0017	0,0028

P(\overline{MmMrM})	P($\overline{BrMmMrMrM}$)	0,0014	0,0072	0,0120
	P($\overline{MmMmMrMmB}$)	0,0002	0,0011	0,0018
	P($\overline{MmMmMrMrB}$)	0,0003	0,0017	0,0028
	P($\overline{MrMmMrMmB}$)	0,0009	0,0046	0,0077
	P($\overline{MrMmMrMrB}$)	0,0015	0,0072	0,0120
	P($\overline{MmMmMrMmM}$)	0,0001	0,0007	0,0026
	P($\overline{MmMmMrMrM}$)	0,0002	0,0031	0,0112
	P($\overline{MrMmMrMmM}$)	0,0002	0,0031	0,0112
	P($\overline{MrMmMrMrM}$)	0,0010	0,0132	0,0479
P(\overline{MrMrM})	P($\overline{BmMrMrMmB}$)	0,0018	0,0034	0,0026
	P($\overline{BrMrMrMmB}$)	0,0056	0,0107	0,0082
	P($\overline{BrMrMrMrB}$)	0,0044	0,0084	0,0064
	P($\overline{MmMrMrMmB}$)	0,0009	0,0046	0,0077
	P($\overline{MmMrMrMrB}$)	0,0014	0,0072	0,0120
	P($\overline{MrMrMrMmB}$)	0,0040	0,0197	0,0327
	P($\overline{MrMrMrMrB}$)	0,0063	0,0308	0,0512
	P($\overline{MmMrMrMmM}$)	0,0001	0,0015	0,0056
	P($\overline{MrMrMrMmM}$)	0,0010	0,0132	0,0479
	P($\overline{MrMrMrMrM}$)	0,0022	0,0282	0,1021

Tabela A3 Dane wykorzystane do symulacji sygnału karbonylowego PMMA/*n*BA o różnym składzie (F_M) na poziomie triad i pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych

Sekwencje		Intensywności względne			δ [ppm]
		$F_M = 0,35$	$F_M = 0,58$	$F_M = 0,75$	
P(BmBmB)		0,0200	0,0054	0,0011	174,75
P(BmBrB)		0,1082	0,0292	0,0062	174,92
P(BrBrB)		0,1463	0,0394	0,0083	174,09
P(BmMmB)		0,0224	0,0155	0,0071	174,93
P(BmMrB)		0,0703	0,0486	0,0223	175,51
P(BrMrB)		0,0550	0,0380	0,0174	176,08
P(MmBmB)		0,0311	0,0215	0,0098	176,25
P(MmBrB)		0,0842	0,0582	0,0266	176,42
P(MrBmB)		0,0487	0,0337	0,0154	175,82
P(MrBrB)	P(BmMrBrBmB)	0,0058	0,0017	0,0002	176,26
	P(BmMrBrBrB)	0,0158	0,0046	0,0007	176,24
	P(BrMrBrBmB)	0,0091	0,0026	0,0004	176,03
	P(BrMrBrBrB)	0,0247	0,0071	0,0011	176,00
	P(BmMrBrBmM)	0,0045	0,0033	0,0012	176,26
	P(BmMrBrBrM)	0,0071	0,0053	0,0019	176,25
	P(BrMrBrBmM)	0,0071	0,0053	0,0019	176,02
	P(BrMrBrBrM)	0,0111	0,0082	0,0029	176,01
	P(MmMrBrBmB)	0,0015	0,0011	0,0004	176,47
	P(MmMrBrBrB)	0,0041	0,0031	0,0011	176,45
	P(MrMrBrBmB)	0,0065	0,0048	0,0017	175,81
	P(MrMrBrBrB)	0,0177	0,0131	0,0046	175,78
	P(MmMrBrBmM)	0,0012	0,0022	0,0017	176,47
	P(MmMrBrBrM)	0,0019	0,0035	0,0027	176,46
	P(MrMrBrBmM)	0,0051	0,0096	0,0074	175,80
	P(MrMrBrBrM)	0,0080	0,0151	0,0116	175,79
P(MmMmB)		0,0118	0,0209	0,0208	175,29
P(MmMrB)		0,0184	0,0327	0,0325	175,86
P(MrMmB)		0,0503	0,0892	0,0888	176,73
P(MrMrB)	P(BmMrMrBmB)	0,0035	0,0026	0,0009	177,25
	P(BmMrMrBrB)	0,0094	0,0070	0,0024	177,39
	P(BrMrMrBmB)	0,0054	0,0040	0,0014	177,16
	P(BrMrMrBrB)	0,0148	0,0109	0,0039	177,30
	P(BmMrMrBmM)	0,0027	0,0052	0,0040	177,13
	P(BmMrMrBrM)	0,0042	0,0081	0,0062	177,52
	P(BrMrMrBmM)	0,0042	0,0081	0,0062	177,04
	P(BrMrMrBrM)	0,0066	0,0126	0,0097	177,43
	P(MmMrMrBmB)	0,0009	0,0017	0,0013	177,28
	P(MmMrMrBrB)	0,0024	0,0047	0,0036	177,41
	P(MrMrMrBmB)	0,0039	0,0074	0,0057	177,02
	P(MrMrMrBrB)	0,0105	0,0201	0,0154	177,16

	$P(\overline{Mm}MrMrBmM)$	0,0007	0,0034	0,0058	177,16
	$P(\overline{Mm}MrMrBrM)$	0,0011	0,0054	0,0090	177,54
	$P(MrMrMrBmM)$	0,0030	0,0148	0,0247	176,90
	$P(MrMrMrBrM)$	0,0047	0,0232	0,0386	177,29
$P(MmBmM)$		0,0121	0,0214	0,0213	177,74
$P(\overline{Mm}BrM)$		0,0378	0,0672	0,0669	177,31
$P(MrBrM)$		0,0296	0,0525	0,0523	176,88
$P(MmMmM)$		0,0015	0,0070	0,0152	175,65
$P(\overline{Mm}MrM)$	$P(\overline{Bm}MmMrMmB)$	0,0008	0,0016	0,0012	177,08
	$P(\overline{Bm}MmMrMrB)$	0,0013	0,0025	0,0019	176,99
	$P(\overline{Br}MmMrMmB)$	0,0013	0,0025	0,0019	177,18
	$P(\overline{Br}MmMrMrB)$	0,0021	0,0039	0,0030	177,09
	$P(\overline{Bm}MmMrMmM)$	0,0002	0,0011	0,0018	177,11
	$P(\overline{Bm}MmMrMrM)$	0,0009	0,0046	0,0077	176,85
	$P(\overline{Br}MmMrMmM)$	0,0003	0,0017	0,0028	177,20
	$P(\overline{Br}MmMrMrM)$	0,0014	0,0072	0,0120	176,95
	$P(\overline{Mm}MmMrMmB)$	0,0002	0,0011	0,0018	177,26
	$P(\overline{Mm}MmMrMrB)$	0,0003	0,0017	0,0028	177,17
	$P(\overline{Mr}MmMrMmB)$	0,0009	0,0046	0,0077	177,18
	$P(\overline{Mr}MmMrMrB)$	0,0015	0,0072	0,0120	177,09
	$P(\overline{Mm}MmMrMmM)$	0,0001	0,0007	0,0026	177,29
	$P(\overline{Mm}MmMrMrM)$	0,0002	0,0031	0,0112	177,04
	$P(\overline{Mr}MmMrMmM)$	0,0002	0,0031	0,0112	177,21
	$P(\overline{Mr}MmMrMrM)$	0,0010	0,0132	0,0479	176,96
$P(MrMrM)$	$P(BmMrMrMmB)$	0,0018	0,0034	0,0026	178,72
	$P(\overline{Br}MrMrMmB)$	0,0056	0,0107	0,0082	178,63
	$P(\overline{Br}MrMrMrB)$	0,0044	0,0084	0,0064	178,54
	$P(\overline{Mm}MrMrMmB)$	0,0009	0,0046	0,0077	178,75
	$P(\overline{Mm}MrMrMrB)$	0,0014	0,0072	0,0120	178,66
	$P(\overline{Mr}MrMrMmB)$	0,0040	0,0197	0,0327	178,50
	$P(\overline{Mr}MrMrMrB)$	0,0063	0,0308	0,0512	178,41
	$P(MmMrMrMmM)$	0,0001	0,0015	0,0056	178,78
	$P(\overline{Mr}MrMrMmM)$	0,0010	0,0132	0,0479	178,52
	$P(MrMrMrMrM)$	0,0022	0,0282	0,1021	178,27

Tabela A4 Rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego oraz ich przesunięcia chemiczne dla próbek PMMA/BA o różnym składzie (F_M)

Sekwencje		Rozkład pentad konfiguracyjno-kompozycyjnych			δ [ppm]
Triady	Pentady	$F_M = 0,31$	$F_M = 0,41$	$F_M = 0,64$	
P(BmBmB)	P(BmBmBmB)	0,0046	0,0021	0,0002	174,034
	P(BrBmBmBmB)	0,0131	0,0059	0,0005	174,247
	P(BrBmBmBrB)	0,0092	0,0042	0,0003	174,461
	P(MmBmBmBmB)	0,0039	0,0027	0,0006	174,132
	P(MmBmBmBrB)	0,0055	0,0039	0,0008	174,345
	P(MrBmBmBmB)	0,0061	0,0043	0,0009	174,144
	P(MrBmBmBrB)	0,0086	0,0061	0,0013	174,357
	P(MmBmBmBmM)	0,0008	0,0009	0,0005	174,230
	P(MrBmBmBmM)	0,0025	0,0028	0,0015	174,242
	P(MrBmBmBrM)	0,0020	0,0022	0,0022	174,254
P(BmBrB)	P(BmBmBrBmB)	0,0130	0,0059	0,0005	173,874
	P(BmBmBrBrB)	0,0184	0,0084	0,0007	174,171
	P(BrBmBrBmB)	0,0184	0,0084	0,0007	174,088
	P(BrBmBrBrB)	0,0259	0,0118	0,0010	174,384
	P(BmBmBrBmM)	0,0055	0,0039	0,0008	174,027
	P(BmBmBrBrM)	0,0086	0,0061	0,0013	174,020
	P(BrBmBrBmM)	0,0077	0,0055	0,0011	174,240
	P(BrBmBrBrM)	0,0122	0,0086	0,0018	174,234
	P(MmBmBrBmB)	0,0055	0,0039	0,0008	173,972
	P(MmBmBrBrB)	0,0077	0,0055	0,0012	174,269
	P(MrBmBrBmB)	0,0086	0,0061	0,0013	173,985
	P(MrBmBrBrB)	0,0122	0,0086	0,0018	174,281
	P(MmBmBrBmM)	0,0023	0,0025	0,0014	174,125
	P(MmBmBrBrM)	0,0036	0,0039	0,0022	174,119
	P(MrBmBrBmM)	0,0036	0,0039	0,0022	174,137
	P(MrBmBrBrM)	0,0057	0,0062	0,0034	173,131
P(BrBrB)	P(BmBrBrBmB)	0,0092	0,0042	0,0003	173,715
	P(BrBrBrBmB)	0,0259	0,0118	0,0010	174,011
	P(BrBrBrBrB)	0,0183	0,0083	0,0007	174,308
	P(MmBrBrBmB)	0,0077	0,0055	0,0012	173,867
	P(MmBrBrBrB)	0,0109	0,0077	0,0016	174,164
	P(MrBrBrBmB)	0,0122	0,0086	0,0018	173,861
	P(MrBrBrBrB)	0,0171	0,0121	0,0026	174,157
	P(MmBrBrBmM)	0,0016	0,0018	0,0009	174,020
	P(MrBrBrBmM)	0,0051	0,0056	0,0031	174,014
	P(MrBrBrBrM)	0,0040	0,0043	0,0024	174,007
P(BmMmB)	P(BmBmMmBmM)	0,0018	0,0013	0,0003	175,939
	P(BrBmMmBmB)	0,0052	0,0036	0,0008	176,036
	P(BrBmMmBrB)	0,0036	0,0025	0,0005	176,134
	P(MmBmMmBmB)	0,0015	0,0016	0,0009	175,854

	P(<i>MmBmMmBrB</i>)	0,0022	0,0024	0,0013	175,952
	P(<i>MrBmMmBmB</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	176,128
	P(<i>MrBmMmBrB</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	176,22
	P(<i>MmBmMmBmM</i>)	0,0003	0,0005	0,0008	175,770
	P(<i>MrBmMmBmM</i>)	0,0010	0,0017	0,0024	176,043
	P(<i>MrBmMmBrM</i>)	0,0008	0,0013	0,0019	176,317
P(<i>BmMrB</i>)	P(<i>BmBmMrBmB</i>)	0,0057	0,0040	0,0009	175,823
	P(<i>BmBmMrBrB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	175,892
	P(<i>BrBmMrBmB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	175,921
	P(<i>BrBmMrBrB</i>)	0,0114	0,0080	0,0017	175,989
	P(<i>BmBmMrBmM</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	175,763
	P(<i>BmBmMrBrM</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	175,956
	P(<i>BrBmMrBmM</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	175,861
	P(<i>BrBmMrBrM</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	176,054
	P(<i>MmBmMrBmB</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	175,739
	P(<i>MmBmMrBrB</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	175,807
	P(<i>MrBmMrBmB</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	176,012
	P(<i>MrBmMrBrB</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	176,081
	P(<i>MmBmMrBmM</i>)	0,0010	0,0017	0,0024	175,679
	P(<i>MmBmMrBrM</i>)	0,0016	0,0027	0,0038	175,872
	P(<i>MrBmMrBmM</i>)	0,0016	0,0027	0,0038	175,952
	P(<i>MrBmMrBrM</i>)	0,0025	0,0042	0,0060	176,145
P(<i>BrMrB</i>)	P(<i>BmBrMrBmB</i>)	0,0045	0,0031	0,0007	175,708
	P(<i>BrBrMrBmB</i>)	0,0127	0,0089	0,0019	175,776
	P(<i>BrBrMrBrB</i>)	0,0089	0,0063	0,0013	175,845
	P(<i>MmBrMrBmB</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	175,648
	P(<i>MmBrMrBrB</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	175,716
	P(<i>MrBrMrBmB</i>)	0,0059	0,0065	0,0036	175,841
	P(<i>MrBrMrBrB</i>)	0,0083	0,0091	0,0050	175,909
	P(<i>MmBrMrBmM</i>)	0,0008	0,0013	0,0019	175,588
	P(<i>MrBrMrBmM</i>)	0,0025	0,0042	0,0060	175,781
	P(<i>MrBrMrBrM</i>)	0,0019	0,0033	0,0047	175,974
P(<i>MmBmB</i>)	P(<i>BmMmBmBmB</i>)	0,0036	0,0026	0,0005	174,382
	P(<i>BmMmBmBrB</i>)	0,0051	0,0036	0,0008	174,596
	P(<i>BrMmBmBmB</i>)	0,0057	0,0047	0,0009	174,328
	P(<i>BrMmBmBrB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	174,542
	P(<i>BmMmBmBmM</i>)	0,0015	0,0017	0,0009	174,481
	P(<i>BmMmBmBrM</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	174,493
	P(<i>BrMmBmBmM</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	174,427
	P(<i>BrMmBmBrM</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	174,439
	P(<i>MmMmBmBmB</i>)	0,0008	0,0009	0,0005	174,431
	P(<i>MmMmBmBrB</i>)	0,0011	0,0012	0,0007	174,644
	P(<i>MrMmBmBmB</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	174,277
	P(<i>MrMmBmBrB</i>)	0,0048	0,0052	0,0029	174,490
	P(<i>MmMmBmBmM</i>)	0,0003	0,0006	0,0008	174,529

	P(<i>MmMmBmBrM</i>)	0,0005	0,0009	0,0012	174,541
	P(<i>MrMmBmBmM</i>)	0,0014	0,0024	0,0034	174,375
	P(<i>MrMmBmBrM</i>)	0,0022	0,0038	0,0054	174,387
P(<i>MmBrB</i>)	P(<i>BmMmBrBmB</i>)	0,0051	0,0036	0,0008	174,223
	P(<i>BmMmBrBrB</i>)	0,0073	0,0052	0,0011	174,519
	P(<i>BrMmBrBmB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	174,169
	P(<i>BrMmBrBrB</i>)	0,0114	0,0080	0,0017	174,465
	P(<i>BmMmBrBmM</i>)	0,0022	0,0024	0,0013	174,376
	P(<i>BmMmBrBrM</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	174,369
	P(<i>BrMmBrBmM</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	174,322
	P(<i>BrMmBrBrM</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	174,315
	P(<i>MmMmBrBmB</i>)	0,0011	0,0012	0,0007	174,271
	P(<i>MmMmBrBrB</i>)	0,0016	0,0017	0,0010	174,568
	P(<i>MrMmBrBmB</i>)	0,0048	0,0052	0,0029	174,117
	P(<i>MrMmBrBrB</i>)	0,0068	0,0074	0,0041	174,414
	P(<i>MmMmBrBmM</i>)	0,0005	0,0008	0,0011	174,424
	P(<i>MmMmBrBrM</i>)	0,0007	0,0012	0,0017	174,418
	P(<i>MrMmBrBmM</i>)	0,0020	0,0034	0,0048	174,270
	P(<i>MrMmBrBrM</i>)	0,0032	0,0054	0,0076	174,264
P(<i>MrBmB</i>)	P(<i>BmMrBmBmB</i>)	0,0057	0,0040	0,0008	175,168
	P(<i>BmMrBmBrB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	175,382
	P(<i>BrMrBmBmB</i>)	0,0090	0,0063	0,0013	175,050
	P(<i>BrMrBmBrB</i>)	0,0127	0,0089	0,0019	175,263
	P(<i>BmMrBmBmM</i>)	0,0024	0,0026	0,0015	175,267
	P(<i>BmMrBmBrM</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	175,279
	P(<i>BrMrBmBmM</i>)	0,0038	0,0041	0,0023	175,148
	P(<i>BrMrBmBrM</i>)	0,0059	0,0065	0,0036	175,160
	P(<i>MmMrBmBmB</i>)	0,0012	0,0013	0,0007	175,272
	P(<i>MmMrBmBrB</i>)	0,0017	0,0019	0,0010	175,485
	P(<i>MrMrBmBmB</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	174,938
	P(<i>MrMrBmBrB</i>)	0,0075	0,0083	0,0045	175,152
	P(<i>MmMrBmBmM</i>)	0,0005	0,0009	0,0012	175,370
	P(<i>MmMrBmBrM</i>)	0,0008	0,0014	0,0019	175,382
	P(<i>MrMrBmBmM</i>)	0,0022	0,0038	0,0054	175,037
	P(<i>MrMrBmBrM</i>)	0,0035	0,0060	0,0084	175,049
P(<i>MrBrB</i>)	P(<i>BmMrBrBmB</i>)	0,0081	0,0057	0,0012	175,009
	P(<i>BmMrBrBrB</i>)	0,0114	0,0080	0,0017	175,305
	P(<i>BrMrBrBmB</i>)	0,0127	0,0089	0,0019	174,890
	P(<i>BrMrBrBrB</i>)	0,0179	0,0027	0,0027	175,187
	P(<i>BmMrBrBmM</i>)	0,0034	0,0037	0,0020	175,162
	P(<i>BmMrBrBrM</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	175,155
	P(<i>BrMrBrBmM</i>)	0,0053	0,0058	0,0032	175,043
	P(<i>BrMrBrBrM</i>)	0,0083	0,0091	0,0050	175,037
	P(<i>MmMrBrBmB</i>)	0,0017	0,0019	0,0010	175,112

	P(<i>MmMrBrBrB</i>)	0,0025	0,0027	0,0015	175,409
	P(<i>MrMrBrBmB</i>)	0,0075	0,0082	0,0045	174,779
	P(<i>MrMrBrBrB</i>)	0,0107	0,0117	0,0064	175,075
	P(<i>MmMrBrBmM</i>)	0,0007	0,0012	0,0018	175,265
	P(<i>MmMrBrBrM</i>)	0,0011	0,0019	0,0028	175,259
	P(<i>MrMrBrBmM</i>)	0,0032	0,0054	0,0076	174,932
	P(<i>MrMrBrBrM</i>)	0,0050	0,0084	0,0119	174,925
P(<i>MmMmB</i>)	P(<i>BmMmMmBmB</i>)	0,0007	0,0008	0,0004	176,026
	P(<i>BmMmMmBrB</i>)	0,0010	0,0011	0,0006	176,123
	P(<i>BrMmMmBmB</i>)	0,0011	0,0013	0,0007	176,074
	P(<i>BrMmMmBrB</i>)	0,0016	0,0018	0,0010	176,172
	P(<i>BmMmMmBmM</i>)	0,0003	0,0005	0,0007	175,941
	P(<i>BmMmMmBrM</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	176,215
	P(<i>BrMmMmBmM</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	175,990
	P(<i>BrMmMmBrM</i>)	0,0007	0,0013	0,0018	176,263
	P(<i>MmMmMmBmB</i>)	0,0002	0,0003	0,0004	176,215
	P(<i>MmMmMmBrB</i>)	0,0002	0,0004	0,0005	176,312
	P(<i>MrMmMmBmB</i>)	0,0007	0,0012	0,0017	175,914
	P(<i>MrMmMmBrB</i>)	0,0010	0,0016	0,0024	176,011
	P(<i>MmMmMmBmM</i>)	0,0001	0,0002	0,0006	176,130
	P(<i>MmMmMmBrM</i>)	0,0001	0,0003	0,0010	176,404
	P(<i>MrMmMmBmM</i>)	0,0003	0,0008	0,0028	175,829
	P(<i>MrMmMmBrM</i>)	0,0005	0,0012	0,0044	176,103
P(<i>MmMrB</i>)	P(<i>BmMmMrBmB</i>)	0,0011	0,0013	0,0007	175,910
	P(<i>BmMmMrBrB</i>)	0,0016	0,0018	0,0010	175,979
	P(<i>BrMmMrBmB</i>)	0,0018	0,0020	0,0011	175,959
	P(<i>BrMmMrBrB</i>)	0,0026	0,0028	0,0016	176,027
	P(<i>BmMmMrBmM</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	175,850
	P(<i>BmMmMrBrM</i>)	0,0008	0,0013	0,0018	176,043
	P(<i>BrMmMrBmM</i>)	0,0008	0,0013	0,0018	175,899
	P(<i>BrMmMrBrM</i>)	0,0012	0,0020	0,0029	176,092
	P(<i>MmMmMrBmB</i>)	0,0002	0,0004	0,0006	176,099
	P(<i>MmMmMrBrB</i>)	0,0004	0,0006	0,0008	176,168
	P(<i>MrMmMrBmB</i>)	0,0011	0,0018	0,0026	175,798
	P(<i>MrMmMrBrB</i>)	0,0015	0,0026	0,0037	175,867
	P(<i>MmMmMrBmM</i>)	0,0001	0,0003	0,0010	176,039
	P(<i>MmMmMrBrM</i>)	0,0002	0,0004	0,0016	176,232
	P(<i>MrMmMrBmM</i>)	0,0004	0,0012	0,0044	175,738
	P(<i>MrMmMrBrM</i>)	0,0007	0,0019	0,0069	175,931
P(<i>MrMmB</i>)	P(<i>BmMrMmBmB</i>)	0,0032	0,0035	0,0019	177,009
	P(<i>BmMrMmBrB</i>)	0,0045	0,0049	0,0027	177,106
	P(<i>BrMrMmBmB</i>)	0,0050	0,0055	0,0030	176,964
	P(<i>BrMrMmBrB</i>)	0,0071	0,0077	0,0043	177,061
	P(<i>BmMrMmBmM</i>)	0,0013	0,0023	0,0032	176,924

	P(<i>BmMrMmBrM</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	177,198
	P(<i>BrMrMmBmM</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	176,879
	P(<i>BrMrMmBrM</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	177,153
	P(<i>MmMrMmBmB</i>)	0,0007	0,0012	0,0017	177,108
	P(<i>MmMrMmBrB</i>)	0,0010	0,0016	0,0023	177,205
	P(<i>MrMrMmBmB</i>)	0,0030	0,0051	0,0072	176,810
	P(<i>MrMrMmBrB</i>)	0,0042	0,0071	0,0102	176,907
	P(<i>MmMrMmBmM</i>)	0,0003	0,0008	0,0028	177,023
	P(<i>MmMrMmBrM</i>)	0,0004	0,0012	0,0044	177,297
	P(<i>MrMrMmBmM</i>)	0,0012	0,0033	0,0120	176,725
	P(<i>MrMrMmBrM</i>)	0,0019	0,0052	0,0188	176,999
P(<i>MrMrB</i>)	P(<i>BmMrMrBmB</i>)	0,0050	0,0055	0,0030	176,893
	P(<i>BmMrMrBrB</i>)	0,0071	0,0077	0,0043	176,962
	P(<i>BrMrMrBmB</i>)	0,0078	0,0086	0,0047	176,848
	P(<i>BrMrMrBrB</i>)	0,0111	0,0122	0,0067	176,917
	P(<i>BmMrMrBmM</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	176,833
	P(<i>BmMrMrBrM</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	177,026
	P(<i>BrMrMrBmM</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	176,788
	P(<i>BrMrMrBrM</i>)	0,0052	0,0088	0,0125	176,981
	P(<i>MmMrMrBmB</i>)	0,0011	0,0018	0,0026	176,992
	P(<i>MmMrMrBrB</i>)	0,0015	0,0026	0,0037	177,061
	P(<i>MrMrMrBmB</i>)	0,0047	0,0079	0,0112	176,694
	P(<i>MrMrMrBrB</i>)	0,0066	0,0112	0,0159	176,763
	P(<i>MmMrMrBmM</i>)	0,0004	0,0012	0,0044	176,932
	P(<i>MmMrMrBrM</i>)	0,0007	0,0019	0,0069	177,125
	P(<i>MrMrMrBmM</i>)	0,0019	0,0052	0,0188	176,634
	P(<i>MrMrMrBrM</i>)	0,0031	0,0081	0,0294	176,827
P(<i>MmBmM</i>)	P(<i>BmMmBmMmB</i>)	0,0007	0,0008	0,0004	174,731
	P(<i>BrMmBmMmB</i>)	0,0022	0,0025	0,0013	174,677
	P(<i>BrMmBmMrB</i>)	0,0017	0,0019	0,0010	174,623
	P(<i>MmMmBmMmB</i>)	0,0003	0,0005	0,0007	174,780
	P(<i>MmMmBmMrB</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	174,726
	P(<i>MrMmBmMmB</i>)	0,0013	0,0023	0,0032	174,626
	P(<i>MrMmBmMrB</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	174,572
	P(<i>MmMmBmMmM</i>)	0,0001	0,0001	0,0003	174,828
	P(<i>MrMmBmMmM</i>)	0,0003	0,0008	0,0028	174,674
	P(<i>MrMmBmMrM</i>)	0,0006	0,0016	0,0060	174,520
P(<i>MmBrM</i>)	P(<i>BmMmBrMmB</i>)	0,0023	0,0025	0,0013	175,517
	P(<i>BmMmBrMrB</i>)	0,0035	0,0039	0,0021	175,399
	P(<i>BrMmBrMmB</i>)	0,0035	0,0039	0,0021	175,463
	P(<i>BrMmBrMrB</i>)	0,0055	0,0061	0,0033	175,345
	P(<i>BmMmBrMmM</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	175,621
	P(<i>BmMmBrMrM</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	175,287
	P(<i>BrMmBrMmM</i>)	0,0008	0,0013	0,0018	175,567
	P(<i>BrMmBrMrM</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	175,233

	P(<i>MmMmBrMmB</i>)	0,0005	0,0008	0,0012	175,566
	P(<i>MmMmBrMrB</i>)	0,0008	0,0013	0,0018	175,447
	P(<i>MrMmBrMmB</i>)	0,0021	0,0036	0,0051	175,412
	P(<i>MrMmBrMrB</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	175,293
	P(<i>MmMmBrMmM</i>)	0,0001	0,0003	0,0010	175,669
	P(<i>MmMmBrMrM</i>)	0,0004	0,0012	0,0044	175,336
	P(<i>MrMmBrMmM</i>)	0,0004	0,0012	0,0044	175,515
	P(<i>MrMmBrMrM</i>)	0,0019	0,0052	0,0188	175,182
P(<i>MrBrM</i>)	P(<i>BmMrBrMmB</i>)	0,0017	0,0019	0,0011	176,303
	P(<i>BrMrBrMmB</i>)	0,0055	0,0061	0,0033	176,185
	P(<i>BrMrBrMrB</i>)	0,0043	0,0047	0,0026	176,066
	P(<i>MmMrBrMmB</i>)	0,0008	0,0013	0,0018	176,407
	P(<i>MmMrBrMrB</i>)	0,0012	0,0020	0,0029	176,288
	P(<i>MrMrBrMmB</i>)	0,0033	0,0056	0,0079	176,073
	P(<i>MrMrBrMrB</i>)	0,0052	0,0088	0,0125	175,955
	P(<i>MmMrBrMmM</i>)	0,0001	0,0002	0,0008	176,510
	P(<i>MrMrBrMmM</i>)	0,0007	0,0019	0,0069	176,177
	P(<i>MrMrBrMrM</i>)	0,0015	0,0040	0,0147	175,843
P(<i>MmMmM</i>)	P(<i>BmMmMmMmB</i>)	0,0001	0,0001	0,0002	176,113
	P(<i>BrMmMmMmB</i>)	0,0002	0,0004	0,0006	176,161
	P(<i>BrMmMmMrB</i>)	0,0002	0,0003	0,0004	176,210
	P(<i>MmMmMmMmB</i>)	0,0001	0,0001	0,0003	176,302
	P(<i>MmMmMmMrB</i>)	0,0001	0,0001	0,0005	176,350
	P(<i>MrMmMmMmB</i>)	0,0001	0,0004	0,0013	176,001
	P(<i>MrMmMmMrB</i>)	0,0002	0,0006	0,0021	176,049
	P(<i>MmMmMmMmM</i>)	0,0001	0,0001	0,0001	176,491
	P(<i>MrMmMmMmM</i>)	0,0001	0,0001	0,0012	176,190
	P(<i>MrMmMmMrM</i>)	0,0001	0,0003	0,0025	175,889
P(<i>MmMrM</i>)	P(<i>BmMmMrMmB</i>)	0,0006	0,0011	0,0016	177,096
	P(<i>BmMmMrMrB</i>)	0,0010	0,0017	0,0024	177,051
	P(<i>BrMmMrMmB</i>)	0,0010	0,0017	0,0024	177,144
	P(<i>BrMmMrMrB</i>)	0,0016	0,0027	0,0038	177,099
	P(<i>BmMmMrMmM</i>)	0,0001	0,0004	0,0014	177,195
	P(<i>BmMmMrMrM</i>)	0,0006	0,0016	0,0058	176,897
	P(<i>BrMmMrMmM</i>)	0,0002	0,0006	0,0021	177,243
	P(<i>BrMmMrMrM</i>)	0,0009	0,0025	0,0091	176,945
	P(<i>MmMmMrMmB</i>)	0,0001	0,0004	0,0013	177,285
	P(<i>MmMmMrMrB</i>)	0,0002	0,0006	0,0021	177,240
	P(<i>MrMmMrMmB</i>)	0,0006	0,0016	0,0058	176,984
	P(<i>MrMmMrMrB</i>)	0,0009	0,0025	0,0091	176,939
	P(<i>MmMmMrMmM</i>)	0,0001	0,0001	0,0012	177,384
	P(<i>MmMmMrMrM</i>)	0,0001	0,0005	0,0050	177,086
	P(<i>MrMmMrMmM</i>)	0,0001	0,0005	0,0050	177,083
	P(<i>MrMmMrMrM</i>)	0,0006	0,0023	0,0216	176,785

P(MrMrM)	P(BmMrMrMmB)	0,0014	0,0024	0,0034	178,079
	P(BrMrMrMmB)	0,0044	0,0074	0,0106	178,034
	P(BrMrMrMrB)	0,0034	0,0058	0,0082	177,989
	P(MmMrMrMmB)	0,0006	0,0016	0,0058	178,178
	P(MmMrMrMrB)	0,0009	0,0025	0,0091	178,133
	P(MrMrMrMmB)	0,0026	0,0069	0,0250	177,880
	P(MrMrMrMrB)	0,0041	0,0108	0,0391	177,835
	P(MmMrMrMmM)	0,0001	0,0003	0,0025	178,277
	P(MrMrMrMmM)	0,0006	0,0023	0,0216	177,979
	P(MrMrMrMrM)	0,0012	0,0049	0,0462	177,681

Tabela A5 Rozkład diad i tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla PMMA/*n*BA o składzie $F_M = 0,58$

Diady	Rozkład diad	Tetrazy	Rozkład tetrad
P(B <i>m</i> B)	0,0476	P(B <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0006
		P(B <i>m</i> B <i>m</i> BrB)	0,0033
		P(BrB <i>m</i> BrB)	0,0044
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0024
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> BrB)	0,0066
		P(MrB <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0038
		P(MrB <i>m</i> BrB)	0,0103
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0024
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> BrM)	0,0076
		P(MrB <i>m</i> BrM)	0,0059
P(BrB)	0,1287	P(B <i>m</i> BrB <i>m</i> B)	0,0016
		P(B <i>m</i> BrBrB)	0,0089
		P(BrBrBrB)	0,0121
		P(M <i>m</i> BrB <i>m</i> B)	0,0066
		P(M <i>m</i> BrBrB)	0,0178
		P(MrBrB <i>m</i> B)	0,0103
		P(MrBrBrB)	0,0279
		P(M <i>m</i> BrB <i>m</i> M)	0,0065
		P(M <i>m</i> BrBrM)	0,0206
		P(MrBrBrM)	0,0161
P(M <i>m</i> B)	0,1900	P(B <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0035
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> BrB)	0,0095
		P(BrM <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0055
		P(BrM <i>m</i> BrB)	0,0149
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0023
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> BrB)	0,0064
		P(MrM <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0101
		P(MrM <i>m</i> BrB)	0,0273
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0070
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> BrM)	0,0110
		P(BrM <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0110
		P(BrM <i>m</i> BrM)	0,0172
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0047
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> BrM)	0,0074
		P(MrM <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0202
		P(MrM <i>m</i> BrM)	0,0315
P(MrB)	0,2972	P(B <i>m</i> MrB <i>m</i> B)	0,0055
		P(B <i>m</i> MrBrB)	0,0142
		P(BrMrB <i>m</i> B)	0,0086
		P(BrMrBrB)	0,0233

		P(<i>MmMrBmB</i>)	0,0037
		P(<i>MmMrBrB</i>)	0,0100
		P(<i>MrMrBmB</i>)	0,0158
		P(<i>MrMrBrB</i>)	0,0428
		P(<i>BmMrBmM</i>)	0,0110
		P(<i>BmMrBrM</i>)	0,0172
		P(<i>BrMrBmM</i>)	0,0172
		P(<i>BrMrBrM</i>)	0,0269
		P(<i>MmMrBmM</i>)	0,0074
		P(<i>MmMrBrM</i>)	0,0115
		P(<i>MrMrBmM</i>)	0,0315
		P(<i>MrMrBrM</i>)	0,0493
P(<i>MmM</i>)	0,0639	P(<i>BmMmMmB</i>)	0,0017
		P(<i>BmMmMrB</i>)	0,0053
		P(<i>BrMmMrB</i>)	0,0041
		P(<i>MmMmMmB</i>)	0,0023
		P(<i>MmMmMrB</i>)	0,0036
		P(<i>MrMmMmB</i>)	0,0098
		P(<i>MrMmMrB</i>)	0,0153
		P(<i>MmMmMmM</i>)	0,0007
		P(<i>MmMmMrM</i>)	0,0066
		P(<i>MrMmMrM</i>)	0,0141
P(<i>MrM</i>)	0,2724	P(<i>BmMrMmB</i>)	0,0073
		P(<i>BmMrMrB</i>)	0,0228
		P(<i>BrMrMrB</i>)	0,0178
		P(<i>MmMrMmB</i>)	0,0098
		P(<i>MmMrMrB</i>)	0,0153
		P(<i>MrMrMmB</i>)	0,0419
		P(<i>MrMrMrB</i>)	0,0656
		P(<i>MmMrMmM</i>)	0,0033
		P(<i>MrMrMmM</i>)	0,0282
		P(<i>MrMrMrM</i>)	0,0601

Tabela A6 Rozkład tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego oraz ich przesunięcia chemiczne dla próbki PMMA/*n*BA o składzie $F_M = 0,58$

Sekwencje		Rozkład tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych	δ [ppm]
Diady	Tetrady		
P(BmB)	P(BmBmBmB)	0,0006	37,20
	P($\overline{BmBmBrB}$)	0,0033	37,40
	P(BrBmBrB)	0,0044	37,60
	P($\overline{MmBmBmB}$)	0,0024	38,85
	P($\overline{MmBmBrB}$)	0,0066	39,05
	P($\overline{MrBmBmB}$)	0,0038	38,75
	P($\overline{MrBmBrB}$)	0,0103	38,95
	P(MmBmBmM)	0,0024	40,50
	P($\overline{MmBmBrM}$)	0,0076	40,40
	P($\overline{MrBmBrM}$)	0,0059	40,30
P(BrB)	P(BmBrBmB)	0,0016	33,90
	P($\overline{BmBrBrB}$)	0,0089	34,75
	P(BrBrBrB)	0,0121	35,60
	P($\overline{MmBrBmB}$)	0,0066	36,75
	P($\overline{MmBrBrB}$)	0,0178	37,60
	P($\overline{MrBrBmB}$)	0,0103	37,28
	P($\overline{MrBrBrB}$)	0,0279	38,13
	P(MmBrBmM)	0,0065	39,60
	P($\overline{MmBrBrM}$)	0,0206	40,13
	P($\overline{MrBrBrM}$)	0,0161	40,66
P(MmB)	P($\overline{BmMmBmB}$)	0,0035	44,05
	P($\overline{BmMmBrB}$)	0,0095	44,25
	P($\overline{BrMmBmB}$)	0,0055	43,20
	P($\overline{BrMmBrB}$)	0,0149	43,40
	P($\overline{MmMmBmB}$)	0,0023	45,50
	P($\overline{MmMmBrB}$)	0,0064	45,70
	P($\overline{MrMmBmB}$)	0,0101	44,68
	P($\overline{MrMmBrB}$)	0,0273	44,88
	P($\overline{BmMmBmM}$)	0,0070	45,70
	P($\overline{BmMmBrM}$)	0,0110	45,60
	P($\overline{BrMmBmM}$)	0,0110	44,85
	P($\overline{BrMmBrM}$)	0,0172	44,75
	P(MmMmBmM)	0,0047	47,15
	P($\overline{MmMmBrM}$)	0,0074	47,05
	P($\overline{MrMmBmM}$)	0,0202	46,33
	P($\overline{MrMmBrM}$)	0,0315	46,23
P(MrB)	P($\overline{BmMrBmB}$)	0,0055	42,75
	P($\overline{BmMrBrB}$)	0,0142	43,60
	P($\overline{BrMrBmB}$)	0,0086	41,45

	$P(\overline{Br}Mr\overline{Br}B)$	0,0233	42,30
	$P(\overline{Mm}Mr\overline{Bm}B)$	0,0037	44,50
	$P(\overline{Mm}MrBrB)$	0,0100	45,35
	$P(\overline{Mr}Mr\overline{Bm}B)$	0,0158	44,31
	$P(\overline{Mr}MrBrB)$	0,0428	45,16
	$P(\overline{Bm}Mr\overline{Bm}M)$	0,0110	45,60
	$P(\overline{Bm}MrBrM)$	0,0172	46,13
	$P(\overline{Br}Mr\overline{Bm}M)$	0,0172	44,30
	$P(\overline{Br}MrBrM)$	0,0269	44,83
	$P(\overline{Mm}Mr\overline{Bm}M)$	0,0074	47,35
	$P(\overline{Mm}MrBrM)$	0,0115	47,88
	$P(\overline{Mr}Mr\overline{Bm}M)$	0,0315	47,16
	$P(\overline{Mr}MrBrM)$	0,0493	47,69
P(MmM)	$P(\overline{Bm}MmMmB)$	0,0017	50,90
	$P(\overline{Bm}MmMrB)$	0,0053	50,05
	$P(\overline{Br}MmMrB)$	0,0041	49,20
	$P(\overline{Mm}MmMmB)$	0,0023	52,35
	$P(\overline{Mm}MmMrB)$	0,0036	51,50
	$P(\overline{Mr}MmMmB)$	0,0098	51,35
	$P(\overline{Mr}MmMrB)$	0,0153	50,68
	$P(MmMmMmM)$	0,0007	53,80
	$P(MmMmMrM)$	0,0066	52,98
	$P(MrMmMrM)$	0,0141	52,16
P(MrM)	$P(\overline{Bm}MrMmB)$	0,0073	51,60
	$P(\overline{Bm}MrMrB)$	0,0228	50,30
	$P(\overline{Br}MrMrB)$	0,0178	49,00
	$P(\overline{Mm}MrMmB)$	0,0098	53,35
	$P(\overline{Mm}MrMrB)$	0,0153	52,05
	$P(\overline{Mr}MrMmB)$	0,0419	53,16
	$P(\overline{Mr}MrMrB)$	0,0656	51,86
	$P(MmMrMmM)$	0,0033	55,10
	$P(MrMrMmM)$	0,0282	54,91
	$P(MrMrMrM)$	0,0601	54,72

Tabela A7 Rozkład diad i tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych dla PMMA/*t*BA o składzie $F_M = 0,41$

Diady	Rozkład diad	Tetrazy	Rozkład tetrad
P(B <i>m</i> B)	0,1444	P(B <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0086
		P(B <i>m</i> B <i>m</i> BrB)	0,0244
		P(BrB <i>m</i> BrB)	0,0172
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0113
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> BrB)	0,0159
		P(MrB <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0176
		P(MrB <i>m</i> BrB)	0,0249
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0036
		P(M <i>m</i> B <i>m</i> BrM)	0,0115
		P(MrB <i>m</i> BrM)	0,0090
P(BrB)	0,2036	P(B <i>m</i> BrB <i>m</i> B)	0,0122
		P(B <i>m</i> BrBrB)	0,0344
		P(BrBrBrB)	0,0242
		P(M <i>m</i> BrB <i>m</i> B)	0,0159
		P(M <i>m</i> BrBrB)	0,0224
		P(MrBrB <i>m</i> B)	0,0249
		P(MrBrBrB)	0,0351
		P(M <i>m</i> BrB <i>m</i> M)	0,0052
		P(M <i>m</i> BrBrM)	0,0162
		P(MrBrBrM)	0,0127
P(M <i>m</i> B)	0,1886	P(B <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0106
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> BrB)	0,0149
		P(BrM <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0166
		P(BrM <i>m</i> BrB)	0,0234
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0035
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> BrB)	0,0050
		P(MrM <i>m</i> B <i>m</i> B)	0,0153
		P(MrM <i>m</i> BrB)	0,0216
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0069
		P(B <i>m</i> M <i>m</i> BrM)	0,0108
		P(BrM <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0108
		P(BrM <i>m</i> BrM)	0,0169
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0023
		P(M <i>m</i> M <i>m</i> BrM)	0,0036
		P(MrM <i>m</i> B <i>m</i> M)	0,0100
		P(MrM <i>m</i> BrM)	0,0156
P(MrB)	0,2951	P(B <i>m</i> MrB <i>m</i> B)	0,0166
		P(B <i>m</i> MrBrB)	0,0234
		P(BrMrB <i>m</i> B)	0,0260
		P(BrMrBrB)	0,0366
		P(M <i>m</i> MrB <i>m</i> B)	0,0056

		P(<i>MmMrBrB</i>)	0,0079
		P(<i>MrMrBmB</i>)	0,0239
		P(<i>MrMrBrB</i>)	0,0338
		P(<i>BmMrBmM</i>)	0,0108
		P(<i>BmMrBrM</i>)	0,0169
		P(<i>BrMrBmM</i>)	0,0169
		P(<i>BrMrBrM</i>)	0,0265
		P(<i>MmMrBmM</i>)	0,0036
		P(<i>MmMrBrM</i>)	0,0057
		P(<i>MrMrBmM</i>)	0,0156
		P(<i>MrMrBrM</i>)	0,0245
P(<i>MmM</i>)	0,0319	P(<i>BmMmMmB</i>)	0,0016
		P(<i>BmMmMrB</i>)	0,0053
		P(<i>BrMmMrB</i>)	0,0041
		P(<i>MmMmMmB</i>)	0,0011
		P(<i>MmMmMrB</i>)	0,0017
		P(<i>MrMmMmB</i>)	0,0048
		P(<i>MrMmMrB</i>)	0,0076
		P(<i>MmMmMmM</i>)	0,0002
		P(<i>MmMmMrM</i>)	0,0016
		P(<i>MrMmMrM</i>)	0,0035
P(<i>MrM</i>)	0,1361	P(<i>BmMrMmB</i>)	0,0072
		P(<i>BmMrMrB</i>)	0,0225
		P(<i>BrMrMrB</i>)	0,0176
		P(<i>MmMrMmB</i>)	0,0048
		P(<i>MmMrMrB</i>)	0,0076
		P(<i>MrMrMmB</i>)	0,0208
		P(<i>MrMrMrB</i>)	0,0325
		P(<i>MmMrMmM</i>)	0,0008
		P(<i>MrMrMmM</i>)	0,0070
		P(<i>MrMrMrM</i>)	0,0150

Tabela A8 Rozkład tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych według statystyki Bernoulliego oraz ich przesunięcia chemiczne dla próbki PMMA/tBA o składzie $F_M = 0,41$

Sekwencje		Rozkład tetrad konfiguracyjno-kompozycyjnych	δ [ppm]
Diady	Tetrazy		
P(BmB)	P(BmBmBmB)	0,0086	37,20
	P(BmBmBrB)	0,0244	37,40
	P(BrBmBrB)	0,0172	37,60
	P(MmBmBmB)	0,0113	38,85
	P(MmBmBrB)	0,0159	39,05
	P(MrBmBmB)	0,0176	38,75
	P(MrBmBrB)	0,0249	38,95
	P(MmBmBmM)	0,0036	40,50
	P(MmBmBrM)	0,0115	40,40
	P(MrBmBrM)	0,0090	40,30
P(BrB)	P(BmBrBmB)	0,0122	33,90
	P(BmBrBrB)	0,0344	34,75
	P(BrBrBrB)	0,0242	35,60
	P(MmBrBmB)	0,0159	36,75
	P(MmBrBrB)	0,0224	37,60
	P(MrBrBmB)	0,0249	37,16
	P(MrBrBrB)	0,0351	38,01
	P(MmBrBmM)	0,0052	39,60
	P(MmBrBrM)	0,0162	40,01
	P(MrBrBrM)	0,0127	40,42
P(MmB)	P(BmMmBmB)	0,0106	44,05
	P(BmMmBrB)	0,0149	44,25
	P(BrMmBmB)	0,0166	43,20
	P(BrMmBrB)	0,0234	43,40
	P(MmMmBmB)	0,0035	45,50
	P(MmMmBrB)	0,0050	45,70
	P(MrMmBmB)	0,0153	44,68
	P(MrMmBrB)	0,0216	44,88
	P(BmMmBmM)	0,0069	45,70
	P(BmMmBrM)	0,0108	45,60
	P(BrMmBmM)	0,0108	44,85
	P(BrMmBrM)	0,0169	44,75
	P(MmMmBmM)	0,0023	47,15
	P(MmMmBrM)	0,0036	47,05
	P(MrMmBmM)	0,0100	46,33
	P(MrMmBrM)	0,0156	46,23
P(MrB)	P(BmMrBmB)	0,0166	42,75
	P(BmMrBrB)	0,0234	43,60
	P(BrMrBmB)	0,0260	41,45
	P(BrMrBrB)	0,0366	42,30

	P(<i>MmMrBmB</i>)	0,0056	44,50
	P(<i>MmMrBrB</i>)	0,0079	45,35
	P(<i>MrMrBmB</i>)	0,0239	44,31
	P(<i>MrMrBrB</i>)	0,0338	45,16
	P(<i>BmMrBmM</i>)	0,0108	45,60
	P(<i>BmMrBrM</i>)	0,0169	46,01
	P(<i>BrMrBmM</i>)	0,0169	44,30
	P(<i>BrMrBrM</i>)	0,0265	44,71
	P(<i>MmMrBmM</i>)	0,0036	47,35
	P(<i>MmMrBrM</i>)	0,0057	47,76
	P(<i>MrMrBmM</i>)	0,0156	47,16
	P(<i>MrMrBrM</i>)	0,0245	47,57
P(<i>MmM</i>)	P(<i>BmMmMmB</i>)	0,0016	50,90
	P(<i>BmMmMrB</i>)	0,0053	50,05
	P(<i>BrMmMrB</i>)	0,0041	49,20
	P(<i>MmMmMmB</i>)	0,0011	52,35
	P(<i>MmMmMrB</i>)	0,0017	51,50
	P(<i>MrMmMmB</i>)	0,0048	51,53
	P(<i>MrMmMrB</i>)	0,0076	50,68
	P(<i>MmMmMmM</i>)	0,0002	53,80
	P(<i>MmMmMrM</i>)	0,0016	52,98
	P(<i>MrMmMrM</i>)	0,0035	52,16
P(<i>MrM</i>)	P(<i>BmMrMmB</i>)	0,0072	51,60
	P(<i>BmMrMrB</i>)	0,0225	50,30
	P(<i>BrMrMrB</i>)	0,0176	49,00
	P(<i>MmMrMmB</i>)	0,0048	53,35
	P(<i>MmMrMrB</i>)	0,0076	52,05
	P(<i>MrMrMmB</i>)	0,0208	53,16
	P(<i>MrMrMrB</i>)	0,0325	51,86
	P(<i>MmMrMmM</i>)	0,0008	55,10
	P(<i>MrMrMmM</i>)	0,0070	54,91
	P(<i>MrMrMrM</i>)	0,0150	54,72

10. DOROBK NAUKOWY

Wykaz publikacji:

1. M. Matlengiewicz, **P. Bujak**,
NMR Studies of butyl acrylate-methyl methacrylate copolymer,
6th International Conference: Advances in Plastics Technology APT'05,
14-17 November 2005, Katowice
Conference papers (ISBN 83-917693-4-8) Paper no 52
2. **P. Bujak**, M. Matlengiewicz
Microstructural Analysis of Carbonyl Signal in the ¹³C NMR Spectra of Methyl
Methacrylate-*n*-Butyl Acrylate Copolymer,
2nd International Seminar: Modern Polymeric Materials for Environmental
Applications,
23-25 March 2006, Kraków
Conference papers: (ISBN 83-86774-45-2) Paper no 2
3. **P. Bujak**, M. Matlengiewicz, N. Henzel
Incremental Calculation of Sequence Distribution of poly(butyl acrylate)
International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2007, 12, 95
4. **P. Bujak**, M. Matlengiewicz, N. Henzel
Microstructure study of poly(*tert*-butyl acrylate) by ¹³C NMR spectroscopy
International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2007, 12, 431
5. M. Matlengiewicz, **P. Bujak**
NMR Studies of microstructure of acrylate homopolymers,
7th International Conference: Advances in Plastics Technology APT'07,
13-15 November 2007, Katowice
Conference papers (ISBN 978-83-917693-7-9) Paper no 36
6. **P. Bujak**, M. Matlengiewicz, N. Henzel
Microstructure study of methyl methacrylate/*n*-butyl acrylate copolymers
by ¹³C NMR spectroscopy (wysłane do druku w *International Journal of Polymer
Analysis and Characterization*)

Udział w konferencjach naukowych

- 1) A. Skibiński, P. Bujak, Utlenianie alkoholi układem KCl – "Oxone"
($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego,
Postępy w Laboratoryjnej i Przemysłowej Syntezie Organicznej, Ustrón 12-
15.11.2003 – komunikat
- 2) M. Gołabek, P. Bujak, M. Matlengiewicz, ^{13}C -NMR Study of microstructure of n-
butyl acrylate-methyl methacrylate copolymers, XXXVII Polish Seminar on Nuclear
Magnetic Resonance and Its Applications, Kraków, 1-2.12.2004 – poster
- 3) P. Bujak, M. Matlengiewicz, Microstructure study of methyl methacrylate/n-butyl
acrylate copolymer by ^{13}C NMR spectroscopy, Ogólnopolskie sympozjum:
Magnetyczny Rezonans Jądrowy w Chemii, Biologii i Medycynie, Warszawa 8-
10.09.2005 – poster
- 4) P. Bujak, M. Maślankiewicz, M. Matlengiewicz, Analysis of sequence distribution in
methyl methacrylate-n-butyl acrylate copolymers by ^{13}C NMR spectroscopy, XLVIII
Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 18-22.09.2005 – poster
- 5) P. Bujak, M. Matlengiewicz, Microstructural analysis of carbonyl signal in the ^{13}C
NMR spectra of methyl methacrylate-n-butyl acrylate copolymer, 2nd International
Seminar on Modern Polymeric Materials for Environmental Applications, Kraków 23-
25.03.2006 – poster
- 6) P. Bujak, M. Pasich, M. Maślankiewicz, M. Matlengiewicz, Characterization of the
stereochemical structure of poly(tert-butyl acrylate) by ^{13}C NMR spectroscopy, XLIX
Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 18-22.09.2006 – poster
- 7) M. Matlengiewicz, P. Bujak, Application of NMR spectroscopy to the analysis of
microstructure of tert-butyl acrylate-methyl methacrylate copolymer 7th International
Conference: Advances in Coatings Technology, Warszawa, 28-30 Listopad 2006 –
komunikat ustny